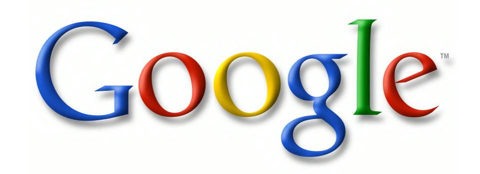
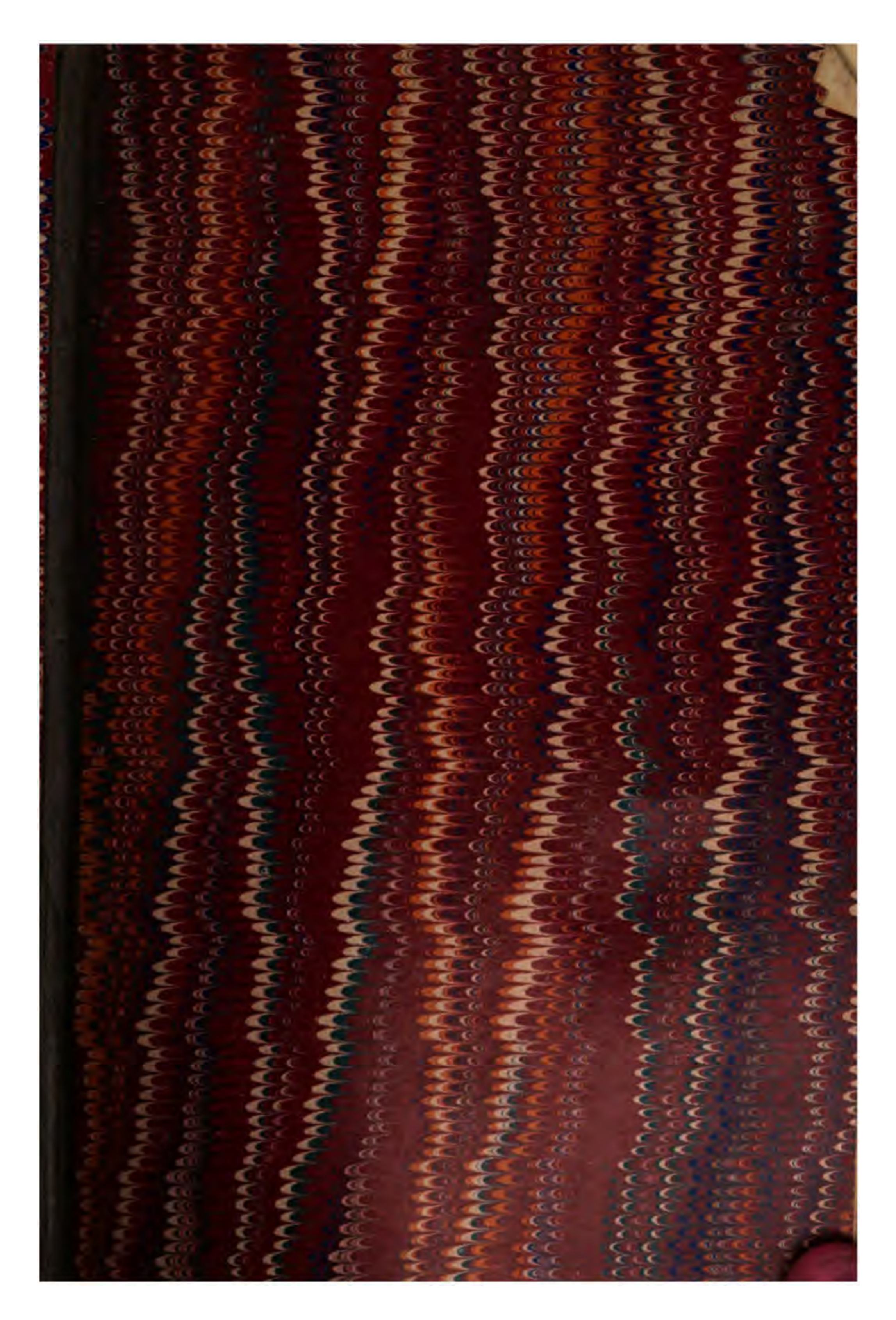





GIFT OF
PROF. W. B. RISING
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS




CHEMISTRY
LIBRARY

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS UND DER PHARMACEUTISCHEN LEHRANSTALT ZU WIESBADEN, PROFESSOR DER CHEMIE, PHYSIK UND TECHNOLOGIE AM LANDWIRTHSCHAFTLICHEN INSTITUTE DASELBST.

DREIZEHNTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND SECHS TAFELN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1874.

Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

Elementaranalyse durch Reduction.*)

Von

Henri Cretier.

Die gegenwärtig übliche Methode der Elementaranalyse organischer Körper hat den Nachtheil, dass sie eine directe Bestimmung des Sauerstoffes nicht zulässt. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, ein Verfahren zur directen Bestimmung des Sauerstoffes ausfindig zu machen.**)

Dieselbe Absicht leitete auch mich, und wenn das Verfahren, welches ich als das Resultat meiner Versuche im Folgenden mittheile, auch den Namen einer Elementaranalyse noch nicht verdienen mag, so hoffe ich doch, dass es als Sauerstoffbestimmung einigen Werth haben wird.

Ich führe zunächst in möglichst gedrängter Kürze die wenigen Sätze an, von welchen ich bei meiner Arbeit ausging.

Alle organischen, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Körper sind in höherer Temperatur entweder flüchtig oder liefern unter Hinterlassung von Kohlenstoff dampfförmige Zersetzungsprodukte, nämlich Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methylwasserstoff und Wasserstoff.

Leitet man diese Gase nun über eine gewogene Menge eines Körpers, der denselben allen Sauerstoff entzieht, und bestimmt man dann entweder die Gewichtszunahme dieses Körpers oder die unoxydirt gebliebene Quantität desselben, so ergibt sich daraus der Sauerstoffgehalt der dem Versuche unterworfenen Substanz.

Fängt man die ihres Sauerstoffgehaltes beraubten Gase, welche nun nur noch aus Wasserstoff und Methylwasserstoff bestehen, über Quecksilber auf und ermittelt entweder durch eudiometrische Analyse oder durch Berechnung aus dem Volum und Gewicht (welche beiden Grössen

*) Aus dem Holländischen übersetzt von der Redaction.

**) Vergleiche z. B. diese Zeitschrift 5, 141; 6, 136 und 7, 272, sowie R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 5. Aufl., p. 585.

leicht zu bestimmen sind) den Gehalt an Wasserstoff und an Methylwasserstoff, so ergibt sich der Wasserstoffgehalt der analysirten organischen Substanz.

Wägt man endlich die hinterbliebene Kohle und addirt dazu die im Methylwasserstoffgase enthaltene Menge von Kohlenstoff, so hat man auch eine Bestimmung des Kohlenstoffes.

Um die praktische Ausführung der eben angedeuteten Idee zu ermöglichen, galt es zunächst ein geeignetes Reductionsmittel zu finden. Gleichsam von selbst waren die Metalle indicirt. Die schweren Metalle, deren Oxyde leicht durch Kohlenstoff reducirt werden, konnten natürlich hierbei nicht in Betracht kommen, sondern nur die Alkali- oder Erd-Alkalimetalle. Die Schwierigkeit, die erstgenannten vor Oxydation zu bewahren und ihre Flüchtigkeit liess sie als unbrauchbar erscheinen. Was die Erd-Alkalimetalle betrifft, so sind nicht alle gleich geeignet, gleich billig, gleich leicht zu erhalten; das Magnesium empfahl sich am meisten, weshalb ich auf dieses meine Aufmerksamkeit richtete.

Directe Versuche erwiesen, dass Kohlensäure und Wasserdampf beim Durchleiten durch eine Röhre, in welcher sich glühendes Magnesium befand, vollständig reducirt wurden im Sinne folgender Gleichungen:

$$HO + Mg = MgO + H$$
$$CO_2 + 2\,Mg = 2\,MgO + C.$$

Kohlenoxyd wurde nur theilweise nach der Formel $CO + Mg = MgO + C$ zerlegt; ein Theil wurde bei sauerstoffreichen Körpern stets als Gas aufgefangen.

Bezüglich der organischen Substanzen ergab sich, dass, wenn die Zersetzungsprodukte derselben in sehr langsamem Strome über glühendes Magnesium geleitet werden, hinter der Stelle, wo das Metall liegt, keine Kohle abgesetzt wird und nur gasförmige Produkte auftreten. Das erhaltene Gas war fast geruchlos und brannte mit im Sonnenlichte unsichtbarer Flamme.

Bei diesen Versuchen ergab sich, dass das Magnesium das Glas unter Bildung von Magnesia und Silicium-Magnesium angreift. Es musste deshalb darauf Bedacht genommen werden, das Magnesium nicht direct mit dem Glase in Contact zu bringen, sondern es auf einer geeigneten Unterlage in die Glasröhre einzuführen. Es zeigte sich ferner, dass Magnesium eher verflüchtigt wird als es schmilzt. Nie habe ich das Metall bei der Hitze eines Gasofens geschmolzen gefunden, wohl aber gesehen, dass auch die obere Wand der Röhre an der Stelle, wo sich das

glühende Magnesium befand, angegriffen wurde. Die Flüchtigkeit war jedoch nicht so gross, dass eine Stelle, welche nur einen Centimeter vom glühenden Magnesium entfernt war, angegriffen wurde.

Die Verwendung eines Platinschiffchens oder eines röhrenförmig gebogenen Kupferbleches als Unterlage für das Magnesium lieferten schlechte Resultate, ebensowenig erwiesen sich Silber oder Aluminium als brauchbar. Sehr geeignet ist dagegen Eisen; am zweckmässigsten verwendet man stählerne Uhrfedern, in Ermangelung derselben Blech.

Ich muss nun zunächst angeben, welche Apparate und Operationen zur Ausführung einer Analyse erforderlich sind.

Man wählt Röhren von schwer schmelzbarem Glase aus, welche eine lichte Weite von 7—9^{mm} haben, gibt denselben eine Länge von 21—23 Centimetern, so dass sie auf die Wagschale gebracht und gewogen werden können. Das eine Ende wird zugeschmolzen und mehr oder weniger retortenförmig umgebogen, wenn man Flüssigkeiten oder flüchtige feste Körper untersucht. Für solche Körper, welche zwar schmelzen, sich aber nicht gleichmässig zersetzen, sondern eine theerartige Masse bilden, ist ein einfach zugeschmolzenes Rohr vortheilhafter. Aus solchen theerartigen Massen entwickeln sich nämlich, wenn sie sich in einem retortenförmigen Ansatz der Röhre befinden, oft plötzlich relativ grosse Mengen von Gas, wodurch ein Misslingen der Operation herbeigeführt wird; fliessen dagegen diese theerartigen Massen langsam auseinander, wie es in einer einfach zugeschmolzenen Röhre der Fall ist, so erfolgt die Zersetzung langsam und gleichmässig.

Die reine, auf's sorgfältigste getrocknete Röhre wird mit einem Korke verschlossen. Man glüht nun einen 7—8 Centimeter langen Streifen des Uhrfederstahls von genügender Breite aus, wodurch demselben seine Elasticität benommen wird, biegt ihn röhrenförmig zusammen, so dass er zur Aufnahme des Magnesiums geeignet erscheint und bringt ihn in die Röhre. Nun bestimmt man das Gewicht (a) der Röhre sammt Uhrfederstahl und Kork, bringt dann je nach Umständen mittelst einer Pipette oder einer Trichterröhre die Substanz (etwa 0,5 Grm.) auf den Boden der Röhre und wägt wieder. Die Differenz (b) ist das Gewicht der Substanz. Hierauf schüttet man aus einer Proberöhre, in welcher man das sorgfältig getrocknete Magnesium*) aufbewahrt, eine genügende Menge

*) Das Magnesium wird zweckmässig in Pulverform angewandt, in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoff im Luftbade getrocknet und dann in wohlverschlossenen, gut getrockneten Reagensröhrchen aufbewahrt.

desselben (etwa 0,8 Grm.) auf die erwähnte Uhrfederstahlröhre, biegt letztere noch etwas weiter zusammen, so dass die Ränder derselben etwas übereinander greifen, bringt sie sammt dem Magnesium in die Röhre und wägt zum dritten Male, wodurch man das Bruttogewicht (c) des Magnesiums erfährt. Da das Magnesium nie ganz chemisch rein ist, so muss man seinen wahren Gehalt bestimmen. Dies geschieht am besten in der Weise, dass man eine gewogene Menge desselben in einem Gasentwickelungsgefäss in verdünnter Schwefelsäure auflöst, die Menge des erhaltenen Wasserstoffes misst und daraus den Gehalt des Magnesiums berechnet.

Die Röhre wird nun in den Verbrennungsofen gebracht und mit einem durchbohrten Korke verschlossen, welcher eine Glasröhre trägt, die vermittelst eines kleinen Stückes Kautschukschlauch mit dem zum Aufsammeln der gasförmigen Verbrennungsprodukte dienenden Gefässe verbunden wird. Als Gefäss zum Aufsammeln der Gase dient eine gewöhnliche Aspiratorflasche, d. h. eine Glasflasche, welche in der Nähe des Bodens einen Tubulus besitzt. Die Mündung der Flasche ist mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschlossen, welcher eine Glasröhre trägt, die vermittelst eines Kautschukschlauches mit der Verbrennungsröhre in oben angegebener Weise verbunden werden kann. In den am Boden befindlichen Tubulus ist vermittelst eines gut schliessenden Stopfens eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre eingesetzt, die, wenn nach oben gerichtet, etwas über die Mündung der Flasche emporragt. Die ganze Flasche wird vorsichtig mit trockenem reinem Quecksilber gefüllt, am besten vermittelst eines Trichterrohres, nachdem man den die Mündung verschliessenden Kork entfernt hat.

Ist der ganze Apparat zusammengesetzt, so prüft man zunächst, ob er vollkommen schliesst, dadurch, dass man die an dem Quecksilbergefäss befindliche rechtwinkelig gebogene Glasröhre etwas senkt; anfangs wird etwas Quecksilber ausfliessen und zwar so lange, bis sich die in der Verbrennungsröhre eingeschlossene Luft auf das dem verminderten Druck entsprechende Volumen ausgedehnt hat; dann muss das Ausfliessen aufhören, wenn der Apparat überall dicht ist.

Nunmehr beginnt man damit, das Magnesium zunächst zum Glühen zu erhitzen, dann schreitet man mit dem Erhitzen der Röhre nach dem Ende zu, wo sich die Substanz befindet, ganz behutsam fort; das Erhitzen der Substanz selbst muss sehr vorsichtig geschehen, damit die Zersetzung nur langsam erfolge. Zweckmässig ist es, unter dem Theile der Röhre, welcher die Substanz enthält, in geeigneter Entfernung ein Stück

Platinblech anzubringen, um vermittelst desselben, wenn es wünschenswerth erscheint, die Substanz vor der directen Einwirkung des Feuers zu schützen. Wird die Operation gehörig überwacht und richtig geleitet, so setzt sich in der Glasröhre jenseits der Stelle, wo sich das Magnesium befindet, keine Kohle und noch weniger eine Spur von flüssigen Körpern ab. In dem Maasse, als Gase in die Sammelflasche gelangen, fliesst durch die in den Tubulus derselben eingesetzte Röhre Quecksilber aus, welches man in einem Gefässe auffängt.

Nach beendigter Operation lässt man die Reductionsröhre erkalten, bringt das Quecksilber in dem Sammelgefäss und der an demselben befindlichen Glasröhre durch Nachfüllen in letztere auf gleichen Stand, verschliesst dann den das Sammelgefäss mit der Reductionsröhre verbindenden Kautschukschlauch durch einen Quetschhahn und entfernt die Reductionsröhre. Das im Sammelgefässe enthaltene Gas wird dann vermittelst der bekannten Methoden der Gasanalyse auf seinen Gehalt an Wasserstoff, Methylwasserstoff und eventuell Kohlenoxyd untersucht. Es ergibt sich hierbei direct der Gehalt der untersuchten Substanz an Wasserstoff.

Die Reductionsröhre wird mit dem zuvor mitgewogenen Korke verschlossen, aussen gereinigt und gewogen. Das jetzt ermittelte Gewicht nennen wir d.

Der Inhalt der Reductionsröhre wird in ein Gasentwickelungsgefäss gebracht, mit einer genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure übergossen, der entwickelte Wasserstoff aufgesammelt und aus dessen Volum der unoxydirt gebliebene Antheil (e) des Magnesiums und somit der in dem organischen Körper enthaltene Sauerstoff (g) ermittelt.*) Hat man unter den aufgefangenen Gasen Kohlenoxyd gefunden, so ist die der ermittelten Quantität Kohlenoxyd entsprechende Menge Sauerstoff natürlich noch zu dem in eben angegebener Weise bestimmten Sauerstoff hinzuzuzählen.

Die Menge des in der Reductionsröhre zurückgebliebenen Kohlenstoffes (h) ergibt sich, wenn man von dem Gewichte der Röhre nach beendigter Operation (d) das Gewicht der Röhre sammt dem Uhrfeder-

---

*) Eigentlich erfährt man so die Menge des in dem organischen Körper enthaltenen Sauerstoffes plus dem Sauerstoff der in dem Reductionsrohre enthaltenen Luft. Da man das Volum der Reductionsröhre jedoch leicht bestimmen kann, so lässt sich die nöthige Correction ohne Schwierigkeit anbringen.

stahl (a), des Magnesiums (c) und des gefundenen Sauerstoffes (g) abzieht: h = d — (a + c + g).

Addirt man zu h noch die in den aufgesammelten Gasen gefundene Quantität Kohlenstoff, so ergibt sich der Kohlenstoffgehalt der analysirten Substanz.

Die eben geschilderte Methode der Elementaranalyse durch Reduction ist die Frucht einer grösseren Reihe von Versuchen, die meist ausgeführt wurden ehe die Methode der Analyse genügend festgestellt war und die deshalb fast sämmtlich unbefriedigende Resultate lieferten. Bezüglich dieser Versuche verweise ich auf meine holländische Doctor-Dissertation*), in welcher dieselben (pag. 17 — 34) ausführlich beschrieben sind; hier will ich nur die Resultate einiger mit Rohrzucker und Essigsäure nach der beschriebenen Methode ausgeführten Analysen mittheilen:

1) Rohrzucker:

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff .	42,10	41,34	40,17	39,19	39,72
Wasserstoff .	6,43	6,32	6,21	6,85	5,89
Sauerstoff .	51,46	51,48	53,04	51,44	54,19

2) Essigsäure:

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff .	40,00	38,84	38,75	39,17
Wasserstoff .	6,66	6,83	6,93	6,44
Sauerstoff .	53,33	54,25	54,23	53,79

Diese Resultate sind noch keineswegs der Art, dass sie einen Vergleich mit den nach der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse gewonnenen auszuhalten im Stande wären, und Niemand ist mehr als ich selber von den Mängeln überzeugt, die meiner Arbeit anhaften. Wenn ich es nichtsdestoweniger wage, meine Methode zur Prüfung vorzulegen, so geschieht dies in der Hoffnung, dass Andere mit Hand anlegen werden, um den Keim zu entwickeln, der, wie ich glaube, in derselben liegt.

*) Elementair-Analyse door Reductie. Akademisch Proefschrift door H. Cretier. Gt. Dekker Cz. — Zaandam 1873.

Ueber ein merkwürdiges Verhalten der Chlor-, Brom- und Jodsalze und des Ammoniaks hinsichtlich der Guajak-Kupfer-Reaction.

Von

Eduard Schaer.

Vor einigen Jahren fand ich mehrmalige Veranlassung*) über die gleichzeitig auch von C. F. Schönbein mit übereinstimmenden Ergebnissen studirte Guajak-Kupfer-Reaction auf Blausäure zu berichten und zeigte damals, dass alle löslichen Kupferoxydsalze, allerdings bei sehr verschiedener, für jedes Salz eigenthümlicher Concentration, die Eigenschaft besitzen, verdünnte Guajakharzlösung direct wie Oxydationsmittel zu bläuen. Im Weitern wurde mitgetheilt, dass diese sämmtlichen Salze bei einer Verdünnung, in welcher sie Guajaktinctur nicht im mindesten mehr zu bläuen vermögen, durch die geringsten Spuren dampfförmigen oder gelösten Cyanwasserstoffs, zugleich aber auch durch sämmtliche lösliche Cyanide, Ferrocyanide, Nitroprusside, Sulphocyanide und Cyanate der Metalle, sowie durch die entsprechenden Verbindungen der Alcoholradicale (in ihren beiden isomeren Reihen) zu sofortiger energischer Bläuung der Harzlösung veranlasst werden. So sehr es nun auch feststeht, dass das in diesen Reactionen gebildete Guajakblau sich nicht im geringsten von dem durch verschiedenste Oxydationsmittel gebläuten Guajakharz unterscheidet, mithin dessen Entstehung ebenfalls auf Sauerstoffabgabe zurückgeführt werden muss, so wenig genügend ist bis jetzt die Bildung des Guajakblaus in den erwähnten Reactionen der Cyanverbindungen erklärt, da nicht allein, wie schon angeführt, Sauerstoffsalze des Kupfers, sondern auch die isolirten verschiedenen Kupfercyanide die Guajaklösung (unter gleichzeitiger Ausscheidung von HCy) intensiv zu bläuen vermögen; es dürfte daher vielleicht zwischen den zwei Annahmen zu entscheiden sein, ob die verschiedenen Cupridcyanide durch Wasserzersetzung unter Bildung von Cyanwasserstoff und Sauerstoffabscheidung in Cuprocyanide übergehen oder aber, wie ich glauben möchte, die den Cupridsalzen ent-

*) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. **2**, 730 und **3**, 21. — Wittstein's Vierteljahrsschrift für prakt. Pharm. **18**, 2. — Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1869 pag. 9, 17 und 25. — Diese Zeitschrift **9**, 93, 100, 429.

sprechenden Cyanverbindungen des Kupfers, längst als sehr zersetzbar bekannt, eine andere Structur besitzen, d. h. als moleculare Verbindungen der Cyanwasserstoffsäuren, des Sulfocyanwasserstoffs, Ferridcyanwasserstoffs etc. mit dem Cupridoxyd (CuO), wahrscheinlicher aber mit einem Oxyd von der Formel Cu_2O_2 zu betrachten seien. Letztere Ansicht wird nicht allein durch die Thatsache gestützt, dass z. B. sorgfältigst getrocknetes reines Ferridcyankupfer und Sulfocyankupfer die mit absolut wasserfreien Lösungsmitteln (chemisch reinem Aether oder Chloroform) hergestellte Guajaktinctur rasch auf das tiefste bläuen, mithin den oxydirenden Sauerstoff in ihrem eignen Molecül zu enthalten scheinen, sondern sie erklärt auch die alle übrigen Kupfersalze weit übertreffende eminent bläuende Wirkung jener Cyanverbindungen, denn es ist klar, dass der in solchen Molecülen angenommene Atomcomplex Cu_2O_2, in seiner Structur resp. Sauerstofflagerung unmittelbar analog den Hyperoxyden H_2O_2, BaO_2, MnO_2, PbO_2, namentlich mit diesen letztern die stark bläuende Wirkung auf Guajak theilen, überhaupt ein Sauerstoffatom äusserst leicht an oxydirbare Körper abgeben wird*) um sich unter Ausscheidung locker gebundener Cyanwasserstoffsäure in die Cuproverbindung (mit der Atomgruppe Cu_2O) zu verwandeln. Nichts würde hierbei der weitern Annahme entgegenstehen, dass die Cuproverbindung, beispielsweise die Substanz $Cu_2O . 2\,HCy$ im Momente ihrer Bildung unter Wasseraustritt in die wirkliche Cyanverbindung Cu_2Cy_2, das stabile Cuprocyanid (weisses Kupfercyanür) übergeht, welch letzteres die Guajaklösung bekannter Maassen durchaus unverändert lässt. Sei dem wie ihm wolle, so durfte immerhin das auffallende Verhalten sehr verdünnter Kupferlösungen zu Guajak bei Gegenwart von Cyanverbindungen als eine äusserst empfindliche und zur Controle anderweitiger Proben werthvolle Reaction auf Cyan bezeichnet werden, wenn dabei nur berücksichtigt wird, dass eine beträchtliche Zahl von Substanzen die Guajaktinctur direct bläuen und dass die Bläuung des Harzes unter Mithülfe minimer Kupfermengen nicht allein durch Blausäure und lösliche Cyanmetalle, sondern durch die allerverschiedensten Cyanverbindungen bewirkt wird. In der That schien die Guajak-Kupfer-Reaction auch in der forensischen Chemie zum Nachweis der Blausäure

---

*) In den angeführten Mittheilungen wurde seiner Zeit auch erwähnt, dass die verdünnten Kupferoxydlösungen bei Gegenwart von Cyanverbindungen noch anderweitige Ozonreactionen, wie die Bleichung des gelösten Cyanin-Farbstoffs, die Bläuung des Jodkaliumkleisters u. a. m. zu bewirken vermögen.

und ihrer Salze Eingang finden zu sollen, namentlich als in einer ausgezeichneten physiolog.-chemischen Monographie («Die Blausäure von W. Preyer». Bonn 1870) eindringlich auf die Verwerthung derselben hingedeutet worden war. In der letzten Zeit, nachdem ich das Studium vorliegender Reaction resp. ihrer Bedingungen in den Hauptpunkten für abgeschlossen hielt, machte ich, fast zufällig, einige neue auffallende Beobachtungen, die ich hier mitzutheilen für Pflicht halte, weil daraus ersichtlich sein wird, mit welchen ganz besondern Cautelen die Guajak-Kupfer-Reaction auf Cyan vorzunehmen ist, um deren Ergebnisse als richtige benützen zu können.

Bei Gelegenheit einer durch Ritthausen's classische Untersuchungen über die Eiweissstoffe veranlassten Versuchsreihe über die Bildung von Blausäure oder ihren Homologen bei Behandlung von Albuminaten mit Alkalihydraten verwendete ich als weitaus empfindlichste Probe auf Cyanwasserstoff die besagte Reaction und es konnte mittelst derselben in der That, bei Einwirkung von Kalihydrat auf stickstoffhaltige Bestandtheile der allerverschiedensten pflanzlichen und thierischen Substanzen (ja sogar des pilzreichen atmosphärischen Staubes) die Entwicklung gasförmiger Cyanverbindungen auf das deutlichste constatirt werden, während in der Mehrzahl der Fälle die bisherigen Cyan-Reactionen nur negative Resultate gaben. Es ist selbstverständlich, dass es sich in diesen letztern Fällen nur um sehr geringe Blausäure-Mengen handeln kann, deren Entdeckung der so weit gehenden Schärfe der Guajak-Reaction zu danken ist, welche z. B. bei Behandlung zahlreicher Pflanzensamen mit Alkali auffallend intensiv auftritt. Zugleich möge hier beiläufig erwähnt werden, dass auch die reine Leimsubstanz, das Glutin, bei Destillation mit Kalilösung sehr deutlich cyanhaltige Destillate liefert und dass die von verschiedener Seite bestätigte und für das Glutin sowie die Proteïnstoffe charakteristische Eigenschaft, bei Destillation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Cyanwasserstoff und Cyanmethyl z. Th. auch andere Nitrile zu entwickeln, sich durch unsere Reaction in evidentester Weise darlegen lässt, was vielleicht für Vorlesungen über physiologische Chemie nicht ohne alles Interesse sein dürfte.

Die unerwartet grosse Zahl der Fälle, in denen auf die vorhin erwähnte Weise die Bildung kleiner Mengen von Cyanverbindungen nachzuweisen war, gaben schliesslich der Vermuthung Raum, es möchten in der zur Bereitung des kaustischen Kalis verwendeten Pottasche Spuren von Cyankalium enthalten sein und daher auch in die Kalihydratlösung

übergehen, wie denn auch ein minimer Cyankaliumgehalt des Kaliumcarbonats aus Weinstein in der Litteratur schon signalisirt worden ist*). Würde aber eine Kalilösung auch nur wenig Cyan enthalten, so dürfte die Kohlensäure der Luft allein hinreichen, um aus dem Cyankalium eine durch jenes empfindlichste Reagens erkennbare Menge von Blausäure zu entbinden, deren Ursprung unrichtig gedeutet werden könnte. Ich nahm deshalb eine Anzahl von Controlversuchen vor und destillirte sowohl Lösungen von Kaliumcarbonat, als von Kaliumhydrat (letzteres nach Sättigung mit Schwefel- oder Phosphorsäure) unter Zusatz von Kaliumbicarbonat, dessen Zersetzung bei 100° einen Kohlensäurestrom und mithin die Destillation der kleinen vielleicht vorhandenen Blausäuremengen bewirken musste; in der Vorlage befand sich (nach der von Preyer empfohlenen Methode) ein farbloses Gemisch sehr verdünnter Kupferlösung mit Guajaktinctur. Hierbei zeigten sich die verschiedensten bald positiven bald negativen Resultate, selbst bei ein und derselben Pottaschelösung, bis sich endlich nach einer langen Reihe von Versuchen, deren Einzelnheiten hier nicht besprochen werden sollen, das Factum ergab, dass eine Bläuung des Gemisches in der Vorlage regelmässig dann eintrat, wenn etwas von der Lösung sei es durch Ueberspritzen, sei es durch capillare Adhäsionswirkungen aus dem Destillationsgefäss in die Vorlage übergetreten war und dass im fernern lediglich der Chlorkaliumgehalt der verwendeten Kalilösungen die Schuld an den scheinbar positiven Reactionen trug. Weitere directe Versuche zeigten sofort, dass die Bläuung ausblieb, wenn durch geeignete Einrichtung der Operation jeder Uebertritt der destillirenden Flüssigkeit gänzlich vermieden wurde, um aber sofort in intensivster Weise zu erscheinen, wenn die kleinste Menge eines alkalischen Cyanürs in die Retorte gebracht wurde.

Allein nicht nur das Chlorkalium, sondern überhaupt sämmtliche lösliche Chlorüre vermögen das genannte Kupfersalz- und Guajakgemisch energisch zu bläuen und es erstreckt sich diese Eigenschaft auch auf die löslichen Brom- und Jodsalze, ohne dass ein wesentlicher Unterschied in der Stärke der Wirkung dieser drei Gruppen zu bemerken wäre. Die Wirkung dieser Salze ist ferner vollkommen dieselbe, ob zuvor Cuprid-Sulfat, -Nitrat, -Chlorid oder irgend ein lösliches Cupridsalz einer organischen Säure (wie Acetat, Formiat u. a.) in starker Verdünnung mit Guajak-

*) Duflos, Handbuch der pharm. chem. Analyse 1871, pag. 204.

lösung gemengt worden sei und es müssen daher die Angaben über die Guajak-Kupfer-Reaction wohl dahin lauten, dass alle Cupridsalze in einer Verdünnung, in der sie ohne Wirkung auf Guajakharz bleiben, bei Zusatz der kleinsten Mengen Blausäure oder löslicher Cyanüre sowie löslicher Chlor-, Brom- oder Jodsalze sofortige Bläuung der Harztinctur bewirken. Doch soll hier als nicht unwichtig beigefügt werden, dass die erwähnten drei Reihen von Salzen zum Unterschiede von den Cyanverbindungen nur in sehr mässiger Verdünnung bläuend auf Guajak-Kupferlösung einwirken, indem z. B. eine Chlornatriumlösung von 1% Gehalt noch stark bläuend wirkt, dagegen bei $^1/_{10}$ % Gehalt kaum mehr eine deutliche Wirkung auf die Kupfer-Guajaktinctur zeigt, wogegen die Blausäure und ihre Derivate bekanntlich in sehr viel grösserer Verdünnung noch stark reagiren. Es führen diese Verhältnisse naturgemäss zu der weitern Frage, in welcher Weise die Wirkung der erwähnten Salze*) auf das farblose Gemisch von Kupferoxyd- und Guajakharzlösung zu betrachten sei. Da wie früher erwähnt sämmtliche Cupridsalze vom Cupridsulfat an bis zu den Cuprid-Cyanverbindungen die Guajaklösung in einer Reihe steigender Intensität zu bläuen vermögen, in welcher diese Cyanverbindungen allerdings alle übrigen Cupridsalze bei weitem übertreffen, so darf wohl angenommen werden, dass beispielsweise beim Zusammentreffen eines farblosen Gemenges von Guajaktinctur und sehr verdünntem Cuprid-Sulfat oder -Nitrat mit Cyankalium, Ferridcyankalium oder Sulfocyankalium die Bildung von Cuprid-Cyanid, -Ferridcyanid und -Sulfocyanid erfolge und diese Körper es seien, welche die sofortige tiefe Bläuung des Guajaks bewirken. Es liesse sich daraus fernerhin schliessen, dass auch die eben besprochene Wirkung der Chlorsalze, Bromsalze u. s. w. einfach darin bestehe, z. B. Kupfersulfat in verdünnter Lösung durch Wechselzersetzung in Cuprid-Chlorid, -Bromid u. s. w. überzuführen, da Kupferchlorid die Guajaklösung viel energischer und daher in viel verdünnterer Lösung verändert, als dies das Kupfersulfat thut. Einer solchen Erklärung widerspricht aber auf das deutlichste die Beobachtung, dass alle löslichen Cupridsalze, welche Säure sie auch führen, durch Chlor-, Brom- und Jodsalze jene Wirkung auf Guajak erlangen, mithin sämmtlich in Cupridchlorid sich umsetzen müssten, noch weit mehr aber die Thatsache, dass das Cupridchlorid selbst, ja sogar sein Doppel-

*) Lösliche Fluormetalle verhalten sich im Gegensatz zu den Chlor-, Brom- und Jodmetallen durchaus indifferent.

salz mit Chlorammonium in derjenigen Verdünnung, bei der die directe Bläuung der Guajaktinctur aufhört, bei Zusatz von Chlornatrium, Bromnatrium, Jodnatrium oder entsprechenden andern Salzen sofort die intensivste Farbenveränderung des gelösten Harzes bewirkt. Nebenbei ist noch zu erinnern, dass bekanntermaassen die löslichen Jodmetalle mit den Cupridsalzen sich unter Jodausscheidung zu Cuprojodid (Kupferjodür) umsetzen, so dass in diesen Fällen, da Kupferjodür ohne Wirkung auf Guajaktinctur ist, die Veränderung dieser letztern lediglich freiem Jod vindicirt werden könnte, welches aber, von Brom und Chlor sehr abweichend, in verdünnten Lösungen gegen Guajakharz ganz indifferent bleibt.

Diese wenigen Facta, denen sich noch andere anreihen liessen, lassen es wohl als annehmbar erscheinen, dass wir in dem Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide zu Guajak-Kupferlösung ganz eigenthümliche, vielleicht moleculare, d. h. mehr physikalische als chemische Wirkungen vor uns haben, welche möglicherweise einigen anderen ebenso merkwürdigen und ebenso unerklärten Eigenschaften der Chlor-, Brom- und Jodsalze anzureihen sind, die ich bei einem frühern Anlasse*) näher besprochen habe und die sich auf gewisse moleculare Bindungen des Chlors, Broms und Jods durch Mercuridsalze oder durch Alkalihydrate und deren Aufhebung durch die angeführten Haloidsalze beziehen. Ich wage es keineswegs, über die Art und Weise, wie ein Chlorür oder Bromür die tiefe Bläuung der Guajak-Kupfermischung zu Wege bringt, auch nur eine Ansicht zu äussern, glaube aber, dass, welche Erklärung auch späterhin sich dafür finden wird, doch dieses auffallende Verhalten schon jetzt einige Beachtung von Seiten der analytischen Chemie verdient, nachdem der Guajak-Kupfer-Reaction da und dort in der Litteratur, wie z. B. auch in dieser Zeitschrift, Erwähnung geschah.

Zum Schlusse kann ich nicht umhin, noch zwei nicht ganz unwichtige Punkte zu berühren, die sich im Verlaufe vorstehender Beobachtungen ergaben. Es soll nämlich nachträglich noch angeführt werden, dass die bei Behandlung von Kupferoxydsalzen mit Ammoniak auftretenden ammonhaltigen, z. Theil schön krystallisirten Verbindungen, welche früher wohl als Doppelmolecüle, aus Kupferoxyd-Ammoniak und einem Ammonsalz bestehend, aufgefasst wurden, von der neuern Chemie aber eher als Ammonsalze mit Wasserstoffsubstitution durch Kupfer angesehen

---

*) Beiträge zur Kenntniss der Lösungen. Wittstein's Vierteljahrsschrift f. Pharm. 1872. IV.

werden, die entsprechenden Cupridsalze selbst in ihrer Wirkung auf Guajak, wenn auch nicht in dem Maasse wie die Cyanverbindungen doch immerhin bedeutend übertreffen, so dass z. B. eine farblose Guajak-Kupfersalzmischung nach Zusatz auch sehr geringer Ammoniakmengen sich noch stark bläuet. Es kann daher eine Kupferlösung, die Guajaklösung durchaus unverändert lässt, nach Zufügen von wenig Ammoniak noch stark verdünnt werden, um zugesetzte Guajaktinctur immerhin deutlichst zu verändern, eine Reaction, bei der selbstverständlich die dem Guajakharz durch Alkalien verliehene gelb-grüne Färbung wohl zu berücksichtigen und durch passende Verdünnung des Ammoniaks zu umgehen ist. Endlich bleibt auch noch zu erwähnen, dass die Temperatur bei der eine Kupfersalzlösung mit Guajaktinctur in Contact tritt von wesentlichstem Einflusse auf die Bläuung derselben ist, eine Thatsache, die bei den vorher beschriebenen Destillationsversuchen sehr klar hervortrat und sich äusserst leicht constatiren lässt. Es wurde dabei beobachtet, dass ein farbloses oder höchstens gelbliches Gemenge von frischer Guajaktinctur (aus braungelbem Harz) und Kupferoxydsalzlösung, welches sich in der Vorlage befand, sich regelmässig auch nur bei Destillation schwefelsäurehaltigen*) destillirten Wassers deutlich, meist intensiv zu bläuen begann, wenn wegen mangelnder Abkühlung der Vorlage die Temperatur auf 30—40° stieg, wobei selbstverständlich die Erhöhung der bläuenden Wirkung des Kupfersalzes auf Guajak, je nach den Verdünnungsverhältnissen, wesentlich variirt. Höhere Temperaturen, wie 80° oder 100°, von welcher theoretischer Seits gleichfalls eine Verstärkung und Beschleunigung jener Oxydationswirkung der Cupridsalze zu erwarten wäre, zeigen dieses Verhalten nicht, sondern verhindern im Gegentheil eine bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Bläuung, da nach Schönbeins Untersuchungen die gebläute Guajaktinctur, als Lösung eines Guajak-Ozonides, sich langsam bei niederer Temperatur, dagegen sehr rasch oder augenblicklich in der Siedehitze des Alkohols oder Wassers, entbläut, was in der wirklichen Oxydation gewisser Harzbestandtheile durch den thätigen Sauerstoff des Guajakblaus seinen Grund hat. — Der Verfasser hält es für überflüssig, die aus dieser Mittheilung von selbst sich ableitenden Cautelen zu besprechen, unter denen unsere auf Kupfer wie auf Cyanverbindungen gleich sehr empfindliche Reaction vorzunehmen ist, und es mögen daher, wo es sich um toxicologischen Nachweis z. B. von Blau-

*) Zur Verhütung des Uebergehens von Ammoniakspuren.

säure handelt, nur folgende 3 Punkte als nothwendige Bedingungen hervorgehoben werden:

I. Die Prüfung auf Cyanwasserstoff ist bei dem fast nie fehlenden Chlorgehalt animalischer Flüssigkeiten oder Auszüge aus Organen niemals direct, sondern in einem Destillate vorzunehmen, bei welchem durch geeignete Mittel jede Möglichkeit eines Uebertretens der Versuchsflüssigkeit ausgeschlossen ist.

II. Dieser Destillation soll, ganz besonders bei beginnender Fäulniss*), eine hinreichende Uebersäuerung des Materials mit reiner Schwefelsäure vorangehen, um jeder Verunreinigung des Destillates durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat vorzubeugen.

III. Zur Herstellung der Reactionsflüssigkeit in der Vorlage**) sollte irgend ein lösliches Cupridsalz bis zur Indifferenz gegen Guajaktinctur verdünnt, sodann mit einem weitern gleichen Volum Wasser versetzt und endlich diese Lösung mit dem gleichen Gewicht Guajaktinctur (1 : 200) zum hellgelben klaren Liquidum gemischt werden.

Zürich, im December 1873.

Notiz zur Phosphorsäurebestimmung.

Von

W. Heintz.

In dem Aufsatz «Ueber die Methoden der Phosphorsäurebestimmung von O. Abesser, W. Jani und M. Märcker»***) ist auch meiner Mittheilung «Ueber das Verhalten der salzsauren Lösung der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde» †) Erwähnung gethan. Die Verfasser berichten, dass nach mir die Verunreinigung des Niederschlages mit basisch schwefelsaurer Magnesia gradezu nothwendig sei, wenn bei der Phosphorsäurebestimmung richtige Resultate erhalten werden sollen.

---

*) Uebrigens nachgewiesener Maassen bei Blausäurevergiftung erst sehr spät eintretend.

**) Diese ist während der Operation auf einer Temperatur von 10—15° C. zu halten.

***) Diese Zeitschrift **12**, 239.

†) Diese Zeitschrift **9**, 16.

Diese Angabe ist nicht in meiner Mittheilung enthalten und entspricht auch nicht meiner Auffassung. Dies zu erklären, habe ich um so mehr Grund, als der Umstand, dass die Verfasser oben citirten Aufsatzes den Wohnort mit mir theilen, den Glauben an die Richtigkeit ihrer Behauptung zu stützen geeignet ist.

In jener kleinen Mittheilung habe ich nachgewiesen, dass frisch gefällte gut ausgewaschene phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, wenn man sie in Salzsäure löst, und durch Ammoniak wieder niederschlägt, nicht vollkommen präcipitirt wird. Ich schloss dies aus dem Umstande, dass die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit sowohl durch Zusatz von phosphorsaurem Natron, als von Magnesiamixtur einen Niederschlag gibt, der aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia besteht.

Es folgt daraus ferner, dass zur vollkommenen Ausfällung derselben ein Ueberschuss des Fällungsmittels, bei der Phosphorsäurebestimmung der Magnesiamixtur, bei der Magnesiabestimmung des phosphorsauren Natrons nothwendig ist, sowie, dass dieses Phosphat in der für dasselbe gebräuchlichen Waschflüssigkeit, dem verdünnten Ammoniak nicht ganz unlöslich ist.

Zugleich führte ich Beobachtungen an, welche die schon bekannte Thatsache stützen, dass die durch die bis dahin gebräuchliche, aus schwefelsaurer Magnesia dargestellte Magnesiamixtur gefällte phosphorsaure Ammoniak-Talkerde etwas Magnesia zu viel enthält.

Darauf gründete ich meinen Vorschlag in Betreff des Verfahrens beim Auswaschen dieses Niederschlages, der lautet:

«Für die genaue Bestimmung der Phosphorsäure ist es also nöthig, «die unvollkommen ausgewaschene phosphorsaure Ammoniak-Talkerde noch-«mals zu lösen und noch einmal zu fällen und sie dann nicht zu lange «mit Ammoniakwasser auszuwaschen».

Das unvollkommene Auswaschen des ersten Niederschlages hat den Zweck, so viel des Fällungsmittels in demselben zu lassen, dass bei der zweiten Fällung die Gesammtmenge des Phosphats sich wieder ausscheiden könne, und das nicht zu lange Auswaschen nach der zweiten Fällung ist vorgeschrieben, um zu vermeiden, dass nach Entfernung des Fällungsmittels aus der den Niederschlag durchtränkenden Flüssigkeit eine wägbare Menge des in dem reinen verdünnten Ammoniak etwas löslichen Phosphats fortgewaschen werde. An einer anderen Stelle meiner Mittheilung ist das Verschwinden der Chlorreaction als der Zeitpunkt bezeichnet, zu welchem das Auswaschen zu beenden ist.

Die zweite Fällung hat grade den Zweck, den Niederschlag chemisch rein zu erhalten. Es kann daher unmöglich meine Meinung sein, dass derselbe verunreinigt sein müsse, wenn richtige Resultate erhalten werden sollen.

Nach mündlicher Mittheilung des Herrn Prof. Märcker soll der im Eingang citirte Ausspruch «die Verunreinigung des Niederschlags ist jedoch nach Heintz gradezu nothwendig, wenn richtige Resultate erhalten werden sollen» nur Bezug haben auf die erste Fällung. Es soll damit gesagt sein, es sei die Verunreinigung des ersten Niederschlages nothwendig, damit die zweite Fällung eine vollkommene werde.

Auch diese Auffassung, welche indessen schwerlich jemand aus dem Wortlaut der betreffenden Stelle dürfte entnehmen können, kann ich nicht mit meiner Meinung identificiren. Es würde daraus folgen, dass, wenn einmal bei der ersten Fällung durch irgend welchen Umstand die Verunreinigung des Niederschlages mit basisch schwefelsaurer Magnesia nicht zu Stande gekommen wäre, die Bestimmung der Phosphorsäure ungenau werden müsste. Dass dies nicht geschehe, vermeide ich vielmehr durch unvollkommenes Auswaschen des ersten Niederschlages.

Es versteht sich von selbst, dass, wenn nun von mehreren Seiten übereinstimmend nachgewiesen ist, dass bei Anwendung von Chlormagnesiummixtur zur Fällung der Phosphorsäure der mit Ammoniakwasser eben gut ausgewaschene Niederschlag chemisch rein ist, die zweite Fällung wenigstens dann entbehrt werden kann, wenn in der die Phosphorsäure enthaltenden Lösung keine Schwefelsäure enthalten ist. Wäre dies der Fall, so dürfte die nochmalige Fällung nicht unterlassen werden.

Halle, den 9. December 1873.

Zur technisch-chemischen Gasanalyse.

Von

Dr. Clemens Winkler,

Professor an der Königl. Bergacademie Freiberg.

In dieser Zeitschrift, **12**, 290 bespricht F. Mohr in Kürze den von mir angegebenen Apparat zur technisch-chemischen Gasanalyse und schlägt vor, die an demselben befindlichen Glashähne durch Kaut-

schukverbindungen und Quetschhähne zu ersetzen, um dadurch die Zerbrechlichkeit und Kostspieligkeit des Apparates zu vermindern.

Ich begrüsse jeden Vorschlag mit lebhafter Freude, der sich auf die Vereinfachung gedachten Apparates bezieht, da ich gern ein recht praktisches, billiges, allgemeiner Anwendung fähiges Instrument daraus hergestellt sehen möchte, und doppelt werthvoll erscheint es mir, wenn Männer, wie der verdienstvolle Schöpfer der Maassanalyse, in dieser Richtung verbessernd eingreifen.

Ich darf jedoch nicht unterlassen, zu bemerken, dass auch mein ursprüngliches Absehen auf die Anbringung von Quetschhähnen gerichtet war, dass ich mich schliesslich aber aus verschiedenen Gründen bewogen fand, gläserne Hähne zu wählen.

Die Construction, welche ich anfänglich gedachtem Apparate gab, war der neuerdings von Mohr vorgeschlagenen sehr ähnlich und lässt sich an der von ihm gegebenen Skizze erläutern. (Vergl. Bd. 12 Fig. 1 auf Tafel III.)

Die Einfüllröhre B hatte nur einen Röhrenansatz, welcher den Quetschhahn 4 trug; die Messröhre war oben durch den Quetschhahn 1 geschlossen. Die Verbindung beider Röhren erfolgte durch ein kleines Stück Glasrohr von ⊢ (a, b, c) Form, über dessen drei Enden Kautschukschläuche geschoben waren. Die Enden a und c waren durch Quetschhähne verschliessbar und es stand a mit der Messröhre A, b mit der Einfüllröhre B in Verbindung, während c die Communication mit der äussern Luft vermittelte. Statt des Glasrohrs mit Kautschukansätzen hätte man zweckmässiger gleich ein ⊢-förmiges Kautschukrohr einschalten können. Der Quetschhahn bei a entsprach dem Hahn 2, derjenige bei c dem Hahn 3 der Mohr'schen Construction.

In solcher Weise stellte ich mir mit Hülfe einer gewöhnlichen, oben durch einen durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossenen Bürette den ersten Apparat zur technisch-chemischen Gasanalyse her. Beim Arbeiten damit machten sich aber folgende Uebelstände bemerkbar:

1) Zwischen den Hähnen 2 und 3 blieb stets ein schädlicher Raum.

2) Der Abstand zwischen Quetschhahn 1 und 2 war nicht immer derselbe und das zur Untersuchung verwendete Gasquantum entsprach niemals genau dem Inhalt der Messröhre.

3) Die Absorption kleiner Gasmengen liess sich nicht ablesen, weil der Kautschukschlauch den untersten Theil der Graduirung bedeckte.

4) Das Arbeiten mit alkalischen Lösungen griff die Kautschukverbindungen etwas an und machte sie so schlüpfrig, dass sie beim Oeffnen oder Schliessen der Quetschhähne zuweilen vom Glase abrutschten.

5) Bei lebhaft erfolgenden Absorptionen, z. B. derjenigen von Kohlensäure, welche nach dem Wenden des Apparates die Entstehung eines Vacuums innerhalb der Messröhre zur Folge haben, liess sich Quetschhahn 2 nicht, oder nur schwierig wieder öffnen, weil die Wände des Kautschukschlauchs unter dem Einfluss des atmosphärischen Drucks fest aneinander gepresst blieben.

Diese Erfahrungen bestimmten mich zur Anbringung von Glashähnen, welche allerdings den Apparat theurer und zerbrechlicher machen, aber ein genaues und sicheres Arbeiten gestatten. Wenn man die Reinigung des Apparates auf die Weise vornimmt, dass man nach vollendeter Absorption die gesammte Flüssigkeit durch den Hahn 4 (in meiner Abhandlung diese Zeitschrift **12**, 78 Fig. 1. Hahn c) abfliessen lässt, sodann die Kautschukverbindung zwischen den Röhren A und B löst und nun bei geöffneten Hähnen einen Strom fliessenden Wassers durch jede Röhre führt, wobei die Röhren im Stativ verbleiben können, so ist ein Zerbrechen nur schwer möglich und mir ist, trotz vielfältiger Benutzung, nie ein Apparat zu Bruch gegangen.

Immerhin bleibt die Abwerfung der den Apparat sehr vertheuernden Glashähne wünschenswerth, sobald sie sich erreichen lässt, ohne die Genauigkeit des Arbeitens mit dem Apparate zu beeinträchtigen, und ich wiederhole nochmals, dass man jeden in dieser Beziehung gemachten Vorschlag im Interesse der Sache willkommen heissen muss.

Ueber einen Apparat zur Gasanalyse.*)

Von

J. Y. Buchanan,

Chemiker an Bord des kgl. englischen Schiffes „Challenger“.

(Hierzu Fig. 1—4 auf Taf. I).

Eine sehr wichtige Aufgabe bei der chemischen Erforschung des Oceans bildet die Bestimmung der in dem Seewasser aufgelösten Gase.

---

*) Aus dem Philosophical Magazine vom Verfasser mitgetheilt; aus dem Englischen übersetzt von der Redaction.

Man gewinnt dieselben zweckmässig durch Kochen des Seewassers im Vacuum unter Anwendung eines vor kurzem von Jacobsen*) angegebenen Apparates und erhält dieselben nach Beendigung der Operation schliesslich in einem zugeschmolzenen Glasrohre, in welchem sich dieselben unbegrenzt lange aufheben lassen. Obgleich es nun unzweckmässig ist auf der See solche werthvolle Proben einer immer nur in unvollkommener Weise ausführbaren Analyse zu unterwerfen, während man sie ja recht gut aufheben und später zu Hause mit grösster Sorgfalt untersuchen kann, so wird es doch während einer dreijährigen wissenschaftlichen Seefahrt mitunter wünschenswerth erscheinen, annähernde Analysen von Gasproben ausführen zu können, welche ja nicht immer aus dem Seewasser stammen müssen, sondern z. B. heissen Quellen oder Vulcanen an auf der Reise berührten Küsten entnommen sein können.

Als erstes Erforderniss für einen Apparat zur Gasanalyse für den Gebrauch auf dem Schiffe erschien es, eine Construction zu wählen, welche ein Arbeiten ohne Quecksilberwanne ermöglichte. Alle bekannten auf Messung über Quecksilber beruhenden Apparate genügen dieser Anforderung nicht und sind ausserdem sämmtlich zu gross und umfangreich für den bescheidenen Raum eines Schiffslaboratoriums. Am meisten Aussicht auf Erreichung des Zweckes bot eine entsprechende Abänderung des ursprünglich von Ure angegebenen Eudiometers; schliesslich blieb ich bei der Form des Apparates stehen, welche in Fig. 1 auf Tafel I. dargestellt ist**).

Ehe ich zur Beschreibung desselben übergehe, möge es mir verstattet sein, kurz anzugeben, was ich erreichen wollte; man wird dann den Zweck der verschiedenen Theile des Apparates leichter erkennen und besser beurtheilen können, wie weit der Apparat das Erstrebte erfüllt.

Vor allem sollte die Grösse des Instruments auf ein Minimum reducirt und ihm eine Form gegeben werden, welche ein Einpacken in einen geeigneten Kasten ermöglichte. In der Verpackung musste es gegen eine Beschädigung durch Schwankungen des Schiffes gesichert sein und das Aus- und Einpacken sowie das Zusammensetzen und Auseinandernehmen der einzelnen Theile musste sich leicht und rasch bewerkstelligen lassen.

*) Ann. Chem. Pharm. **167**, 1.

**) Die Glastheile des Apparates wurden nach meinen Angaben von Dr. Geissler in Bonn in vorzüglicher Ausführung angefertigt. Anm. d. Verf.

Ausserdem wünchste ich den Apparat so einzurichten, dass er ein Arbeiten sowohl nach eudiometrischen Methoden als auch nach absorptiometrischen, unter Anwendung von Flüssigkeiten als Reagentien, gestattete. Es musste darauf Rücksicht genommen werden, dass ein besonderer Raum für Gasanalyse nicht zur Verfügung stand und vor allem musste die Anwendung einer Quecksilberwanne ausgeschlossen werden. Die Vortheile, welche sich aus der besonderen Art der Verpackung des Apparates ergaben, dass nämlich der Kasten zugleich bei der Aufstellung des Apparates dient und einen Trog zum Auffangen verschütteten Quecksilbers abgibt, waren nicht von Anfang an in's Auge gefasst worden, sondern ergaben sich erst als die Glastheile des Apparates hergestellt waren und man die Form und Grösse des Kastens bestimmen konnte.

Der Apparat (siehe Figur 1 auf Tafel I.) besteht im Wesentlichen aus zwei U-Röhren. Die eine davon, welche wir die «Absorptionsröhre» nennen wollen, ist ganz von Glas; bei der anderen (dem Eudiometer) bestehen die Schenkel aus Glasröhren, welche vermittelst eines Kautschukschlauches von geeigneter Länge verbunden sind. Diese beiden U-Röhren sind auf den hinreichend starken Brettern A und B (aus Mahagoniholz) befestigt, welche in die beiden Theile des Kastens C passen und darin durch je zwei Riegel (z z) festgehalten werden können. D ist ein starker zur Aufnahme von Quecksilber bestimmter Kasten aus Mahagoniholz.

Das ganz aus Glas bestehende U-Rohr, welches wir der Bequemlichkeit halber auch A nennen wollen wie das Brett, an welchem es befestigt ist, hat eine Höhe von 0,42 Meter; die Länge des kürzeren Schenkels von der Biegung bis zum Beginne des Capillarrohres beträgt 0,18 Meter, der Durchmesser der Röhre 0,02 Meter. Das Capillarrohr hat einen Durchmesser von 0,003 Meter. Das Eudiometer q des U-Rohres B ist vom Kautschukschlauch bis zum Capillarrohr 0,17 Meter, der bewegliche Schenkel p dagegen 0,34 Meter lang; der Durchmesser beider ist gleich dem von A. Die Länge des Kastens C beträgt 0,45 Meter, seine Breite 0,195 Meter, die Tiefe jeder Seite desselben 0,105 Meter. Der Quecksilberbehälter D hat eine Länge von 0,12 Meter, eine Breite von 0,10 Meter und eine Tiefe von 0,08 Meter. Derselbe befindet sich nur wenn der Apparat gebraucht werden soll an dem in der Zeichnung angegebenen Platz; er wird nicht mit den übrigen Theilen in den Kasten C verpackt.

Bei der Aufstellung des Apparates werden die Bretter A und B mittelst der Schrauben x an die Seite des einen Kastentheiles befestigt. In der Kastenwandung befinden sich die nöthigen Schraubenmuttern für die Schrauben x. Die verschiedenen Theile des Apparates lassen sich am besten durch eine Beschreibung der Manipulationen erklären, welche bei der Einführung eines Gases in den Apparat, sowie bei der Analyse vorkommen. Doch zuvor müssen wir den zwischen dem Eudiometer g und dem Absorptionsrohr m befindlichen Capillarrohr-Theil des Apparates etwas genauer betrachten. Der zu A gehörige Theil davon ist in den Figuren 2 und 3 in zwei Durchschnitten noch einmal besonders dargestellt. Der Hahn a hat zwei Bohrungen — die eine ermöglicht die Herstellung einer Communication nach oben zwischen den beiden Theilen des Capillarrohrs (siehe Fig. 3) — die andere die Herstellung einer Verbindung mit der Luft (aus Fig. 2 ersichtlich). — b, c und d (siehe Fig. 1) sind einfach durchbohrte Hähne. Die Capillarröhren von A und B sind durch ein Stück dicken Kautschukschlauches von 0,003 Meter lichter Weite und gleicher Wandstärke verbunden. Der Hahn d stellt die Verbindung des Capillarrohres mit dem Napf e und dadurch mit der Luft her. Der Hahn y dient dazu Quecksilber aus A abzulassen.

Hat man den Apparat aufgestellt, wie ihn Figur 1 zeigt, so füllt man ihn mit Quecksilber, indem man dasselbe in die offenen Schenkel der U-Röhren A und B eingiesst, während alle Hähne (mit Ausnahme von y) geöffnet sind, bis zuletzt etwas Quecksilber in e gestiegen ist.

Das zu analysirende Gas kann entweder durch die Bohrung γ des Hahnes a (siehe Fig. 2) oder in später zu beschreibender Weise bei f in den Apparat eingeführt werden. Eine besondere Art der Manipulation ist für die Einführung von Gasen durch γ nur erforderlich, wenn sich dieselben in zugeschmolzenen Glasröhren befinden. Man verfährt dann folgendermaassen:

Nachdem der Apparat mit Quecksilber gefüllt ist, befestigt man an dem Hahn a an der Seite wo γ mündet, einen Kautschukschlauch und füllt denselben mit Quecksilber*), indem man dem Hahn die in Fig. 2 angegebene Stellung gibt. Die vorher mit einem Feilstrich versehene eine Spitze des Sammelrohres steckt man in diesen Kautschukschlauch, die andere ebenfalls angefeilte Spitze in einen mit Quecksilber gefüllten

*) Zu diesem Zwecke müssen Kautschukschläuche innen mit Sublimatlösung befeuchtet werden.

Cylinder; nun bricht man beide Spitzen ab und vermindert je nach Belieben den Druck in A oder in B*) und giesst in den Cylinder Quecksilber nach; das Gas kann so ganz oder theilweise in den Apparat gebracht werden. Hat man das Gas in zugeschmolzener Glasröhre, so kann man es auch dadurch in den Apparat bringen, dass man die Glasröhre zwischen die Hähne c und b einschaltet. Zu diesem Zwecke muss der Theil A des Apparates am Ende des Kastens befestigt werden, sodass der Hahn y über den Kasten herausragt und der Quecksilbertrog D ausserhalb des Kastens zu stehen kommt**). Die Glasröhre, deren beide ausgezogene Spitzen angefeilt sind, wird nun vermittelst mit Quecksilber gefüllter Kautschukschläuche mit den Enden der Capillarröhren von A und B verbunden, die Spitzen der Röhre werden abgebrochen und dann wird durch Druckverminderung in einem Theil des Apparates das Gas in diesen gesaugt, während sich die Sammelröhre mit Quecksilber füllt. Ist dies geschehen, so schliesst man die Hähne b und c, entfernt die mit Quecksilber gefüllte Sammelröhre, stellt die Verbindung zwischen A und B wieder her, wie sie in Fig. 1 angegeben, und kann dann mit der Analyse beginnen.

Zunächst wird nun das Gas, gleichviel in welcher Weise man es in den Apparat eingeführt hat, dadurch vollständig in das Eudiometer q gebracht, dass man in den offenen Schenkel von A so lange Quecksilber eingiesst, dass dasselbe die Röhre A und die ganze Capillarröhre bis zu dem Punkte, wo sie in das Eudiometer übergeht (bei g) erfüllt. q ist ein kleines mit einer Millimetertheilung versehenes Eudiometer***); es befindet sich in dem mit Wasser gefüllten Cylinder r. Der bewegliche, ebenfalls mit einer Millimetertheilung versehene Schenkel p wird nun so lange gehoben oder gesenkt, bis der Quecksilbermeniscus gerade auf einem Theilstriche steht. Nun bestimmt man die Differenz des Quecksilberstandes in

---

*) Die Druckverminderung in A bewerkstelligt man dadurch, dass man aus dem Hahn y Quecksilber ausfliessen lässt, die Druckverminderung in B durch Senken des beweglichen Theiles p.

**) In der Kastenwand ist an der geeigneten Stelle noch eine Schraubenmutter angebracht, um das Befestigen von A in dieser Weise zu ermöglichen.

***) In der Figur 1 ist nur eine Eintheilung in sechs Theile angedeutet, wie ich sie anfangs benutzte; ich habe mich jedoch überzeugt, dass eine Millimetertheilung bequemer ist und bei der Calibrirung keine grösseren Schwierigkeiten macht.

q und p*), das Volum des Gases in q, die Temperatur des Wassers in r und den Barometerstand. Aus diesen Daten wird auf bekannte Weise das Volum des Gases bei Normaldruck und Normaltemperatur berechnet.

Nehmen wir an wir arbeiteten mit einer aus Wasser ausgetriebenen Luftprobe, welche aus Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure bestehe. Zunächst bestimmen wir die Kohlensäure durch Absorption mit Kalilauge. Zu diesem Zwecke lässt man durch Oeffnen des Hahnes y Quecksilber aus m ausfliessen, hebt p und öffnet die Hähne c, b und a. Dadurch wird die Luft aus q nach m gesaugt und Quecksilber dringt nach; sobald dasselbe die Capillarröhre gefüllt hat, schliesst man die Hähne. Nun füllt man den Napf e mit concentrirter Kalilauge, lässt etwas Quecksilber aus y ausfliessen, um eine Druckverminderung in m zu erzeugen, gibt dem Hahn a die in Fig. 3 angegebene Stellung und öffnet nun sehr vorsichtig den Hahn d. In Folge dessen fliesst die Kalilauge nach m und zwar an den Wänden der Röhre hinab, also in der für eine rasche Absorption günstigsten Weise. Wenn genug Kalilauge in den Apparat gelangt ist, schliesst man d, giesst etwas Quecksilber in e und öffnet nun d wieder vorsichtig bis die im Capillarrohre befindliche Lauge durch Quecksilber ersetzt ist. Nach Beendigung der Absorption giesst man durch den Trichter in den offenen Schenkel von A Quecksilber ein, öffnet die Hähne b und c und dann auch vorsichtig den Hahn a**); man lässt nun das Gas vorsichtig nach q strömen bis die Kalilauge gerade bis zum Hahn a gestiegen ist. Es lässt sich dies Ueberführen des Gases nach q durch geeignetes Heben oder Senken von p sehr gut reguliren.

Man gibt jetzt dem Hahn a die Stellung Fig. 2 bis die Kalilauge durch γ ausgeflossen ist, stellt nun den Hahn a wieder wie in Fig. 3 und verdrängt auch noch das im Capillarrohr befindliche Gas durch Quecksilber. Hierauf bestimmt man das Volum des Gases in q wie oben beschrieben. Aus der Volumverminderung ergibt sich die Menge der Kohlensäure.

Nun wird die Menge des Sauerstoffes durch Absorption mit einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure bestimmt; die Manipulationen dabei sind die bei der Bestimmung der Kohlensäure beschriebenen. Das übrigbleibende Gas ist der Stickstoff.

---

*) Es gelingt dies am besten, wenn man auf r mittelst eines Papierstreifens den Quecksilberstand in q markirt und p dicht an r anlegt.

**) So, dass er die Stellung Fig. 3 hat.

Der Sauerstoff lässt sich in dem Apparate aber auch durch Verpuffung mit Wasserstoff bestimmen. Das Verfahren ist folgendes. Nach der Absorption der Kohlensäure bleibt das Gas in dem Eudiometer q und die Hähne c und b bleiben geschlossen. Man öffnet den Hahn d und gibt dem Hahn a die umgekehrte Stellung wie in Fig. 2, sodass die Bohrung β γ mit dem Capillarrohre über a in Verbindung steht, hierdurch fliesst das Quecksilber aus der Capillarröhre aus; man verbindet letztere nun mit einem Wasserstoffentwickelungsapparate vermittelst eines bei γ befestigten Kautschukschlauches, lässt so lange durch a d e Wasserstoff strömen bis alle Luft verdrängt ist, schliesst dann den Hahn d und bringt den Hahn a in die Stellung Fig. 2; das Wasserstoffgas strömt dann nach m. Hat man eine genügende Quantität davon eintreten lassen, so bringt man den Hahn a in die Stellung Fig. 3 und unterbricht die Verbindung mit dem Wasserstoffentwickelungsapparat. Man giesst jetzt Quecksilber in e und treibt durch Oeffnen von d alles Wasserstoffgas aus dem Capillarrohr nach m. Dann bringt man den Wasserstoff in eben beschriebener Weise aus m nach q und macht die eudiometrische Bestimmung in gewöhnlicher Weise.

Ist die Analyse beendigt, so entfernt man alles Quecksilber aus dem Apparat und riegelt die Theile A und B jeden in seine Seite des Kastens ein; die Schrauben x x x werden in die in A befindlichen Schraubenmuttern w w w eingesetzt. Der geschlossene Kasten hat eine Länge von 0,48 Meter, eine Höhe von 0,22 Meter und eine Breite von 0,22 Meter aussen und ist leicht transportabel. Selbstverständlich ist der Apparat nicht ausschliesslich für den Gebrauch auf dem Schiff bestimmt, wo man von der Ausführung gasanalytischer Versuche besser Abstand nimmt, da selbst im günstigsten Falle nur ungenaue Resultate erhalten werden; er stellt vielmehr überhaupt einen handlichen Laboratoriumsapparat dar, welcher nicht viel Quecksilber erfordert.

Für die Darstellung von elektrolytischem Wasserstoff, Sauerstoff und Knallgas für die Gasanalyse bediene ich mich des in Figur 4 dargestellten Apparates. Derselbe besitzt die Form der bekannten Vorlesungsapparate und besteht aus zwei Röhren A und B, welche unten durch das kurze Rohr C verbunden sind. An das Verbindungsstück ist ausserdem noch das Rohr D, welches sich oben zu dem Reservoir E erweitert, angesetzt. Die Röhren A und B endigen oben in Capillarröhren mit den Hähnen F F. Der Hahn G dient zur Herstellung und Abschliessung der Verbindung mit dem Reservoir E. In dem Rohr A befinden sich zwei

Platinelektroden, in B nur eine. Entbindungsröhren von der üblichen Form passen auf die Capillarröhren über den Hähnen F F (in der Figur sind dieselben weggelassen).

Der Gebrauch des Apparates ist einfach, man öffnet zunächst alle Hähne und giesst durch E verdünnte Schwefelsäure ein, bis sie alle Luft aus dem Apparate verdrängt hat und aus den Entbindungsröhren ausfliesst. Jetzt schliesst man den Hahn G und verbindet die Batterie, je nach Umständen mit den beiden Elektroden in A oder mit einer in A und einer in B. Man lässt das entwickelte Gas ausströmen, bis alle aufgelöste Luft ausgetrieben ist, schliesst dann die Hähne F F, öffnet G und lässt Flüssigkeit in A und B eintreten bis die Elektroden bedeckt sind; dann schliesst man G wieder und öffnet F F. Die Einführung der entwickelten Gase in ein gewöhnliches Eudiometer geschieht in bekannter Art, beim Arbeiten mit meinem Apparate verfährt man in oben beschriebener Weise.

Der ganze Apparat ist an einem Brett von Mahagoniholz H befestigt, welches sich, zur Aufstellung des Instrumentes in der in der Fig. 4 angedeuteten Weise, in den (in der Figur in der Mitte durchgeschnitten dargestellten) Kasten K schieben lässt; wird der Apparat nicht gebraucht, so bildet H den Deckel von K, die Glastheile befinden sich dann auf der inneren Seite.

Der Kasten dient also einerseits zur sicheren Aufbewahrung, andererseits zur zweckmässigen Aufstellung des Apparates. Gut wäre es vielleicht H nicht aus Holz, sondern aus Hartgummi herzustellen, um ein Verziehen bei feuchtem Wetter auszuschliessen.

Ein Apparat, der gestattet Mischungen bei Abschluss atmosphärischer Luft vorzunehmen.

Von

Dr. Richard Gscheidlen zu Breslau.

Für die mannigfaltigsten Zwecke der experimentellen Chemie, Physiologie und Pathologie ist ein einfacher, handlicher Apparat, der gestattet Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten, oder Flüssigkeiten mit erhitzter und dadurch von allen Keimen befreiter Luft zu mengen, schon lange ein Bedürfniss. Um eine derartige Procedur vorzunehmen, ist bis jetzt

meines Wissens kein anderes Verfahren bekannt, als das von Carius, welches Fresenius*) in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse angibt. Dasselbe besteht darin, dass in ein kleines Röhrchen oder Kügelchen von dünnem Glase Luft oder Flüssigkeit eingeschmolzen wird. Dieses zugeschmolzene Röhrchen oder Kügelchen wird in ein grösseres Gefäss oder in eine weitere Glasröhre gebracht, welche mit Flüssigkeit gefüllt, erhitzt und dann ebenfalls zugeschmolzen wird. Durch Schütteln des grössern Gefässes oder der weiteren Glasröhre wird das kleine Röhrchen oder Kügelchen zum Anschlagen an die Wandungen des grösseren Gefässes und dadurch zum Bersten gebracht. Die Flüssigkeiten können so sich mengen.

Einfacher gestaltet sich die Sache, wenn man zu derartigen Versuchen die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung benützt. Eine Glasröhre A von beliebiger Weite und Länge ist an einem Ende ausgezogen, rechtwinklig gebogen und endigt blind. Dieselbe ist in eine andere Röhre B von dem nämlichen oder etwas grösseren Durchmesser und beliebiger Länge eingeschmolzen. In die Röhre B wird behutsam ein Stück schweren Glases G gebracht, wozu man am besten Bouteillenglas wählt, dabei die Vorsicht beachtend, dass beim Einbringen desselben die Spitze der Röhre A nicht abgeschlagen wird. Alsdann wird B mit einer Flüssigkeit gefüllt und während des Kochens zugeschmolzen. Zweckmässig hat man die Röhre B nach Einbringen des Glasstückes etwas verjüngt, damit das Abschmelzen rascher von statten geht. Hierauf wird A mit der andern Flüssigkeit gefüllt, gekocht und ebenfalls zugeschmolzen. Der Apparat hat dann das Ansehen beistehender Figur. Will man nun beide Flüssigkeiten mischen, so bedarf es nur des Schüttelns; das Glasstück in B schlägt die Spitze der Röhre A ab und beide Flüssigkeiten können sich mengen.

Fig. 1.

Wie sich sofort ergibt, kann die Anwendung des Apparates in mannigfacher Weise variirt werden. Die Flüssigkeiten in den beiden Röhren können verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und dann erst zum Mischen gebracht werden. Der Apparat eignet sich namentlich dazu, um Fragen biologischer Natur zur Entscheidung zu bringen, wovon ich an einem andern Orte Mittheilung machen werde.

*) Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Braunschweig 1863, pag. 612.

Eine neue Gaslampe.

Von

Stöckmann.

(Hierzu Fig. 1 u. 2 auf Taf. II.)

Die in beigegebenen Zeichnungen abgebildete Gaslampe besteht aus folgenden Theilen: die Röhre a, in der sich Gas und Luft mischen, ist ein Stück von einem schmiedeeisernen Gasleitungsrohr, wie sie überall zu Gasleitungen gebraucht werden. Dieselbe kann in der ebenfalls schmiedeeisernen Gasröhre b auf- und abgeschoben, und durch die kleine Schraube c festgestellt werden. Die Röhre b wird ursprünglich auf etwas mehr als doppelte Länge abgeschnitten, und alsdann in der Richtung der Achse durch einen Kreuzschnitt in 4 Theile geschnitten. Aus diesen Theilen werden dann durch Bearbeiten mit Meissel und Feile 4 Füsse d gebildet, welche den Apparat tragen und mit Holzschrauben auf das Brettchen f geschraubt sind. Die Zuführung des Gases geschieht durch die Glasröhre g, welche in bekannter Weise mit der Hauptgasleitung durch einen Gummischlauch verbunden wird. Die Glasröhre wird in dem Brettchen mit gewöhnlichem Fensterkitt h befestigt.

Fig. 1 zeigt einen Durchschnitt nach A B und Fig. 2 eine Grundansicht der Lampe.

Ich hatte ursprünglich die Lampe anfertigen lassen, um nicht mehr unter dem zu schwachen Gasdruck von Seiten der städtischen Gasfabrik leiden zu wollen. Die Gasfabrik gab zur Vermeidung von Gasverlust in den Röhrenleitungen während des Tages gewöhnlich einen so schwachen Gasdruck, dass es absolut unmöglich war, weder mit einfachen noch mehrfachen Bunsen'schen Brennern das Glühen von Niederschlägen oder das Aufschliessen von Silicaten etc. bewerkstelligen zu können. Diese Lampe hat ihren Zwecken nun so vorzüglich entsprochen, dass sie die von Mechanikern oder Apparatenhandlungen bezogenen Bunsen'schen Lampen fast sämmtlich aus dem hiesigen Laboratorium verdrängt hat, und ich möchte jedem Chemiker empfehlen, wenigstens einmal einen Versuch mit derselben zu machen. Jeder Schlosser ist im Stande, eine solche Lampe anzufertigen. Für das hiesige Laboratorium ist dieselbe in verschiedenen Grössen hergestellt, die beigegebene Zeichnung stellt die Lampe, wie sie für Aufschlüsse, Glühen etc. gebraucht wird in $^1/_4$ der natürlichen Grösse dar,

während eine kleinere Sorte, in Grösse der gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner, zum Kochen von Flüssigkeiten etc. verwendet wird.

Während die im Handel erworbenen Bunsen'schen Lampen häufig eine leuchtende Spitze zeigen (unter den mehrfachen Brennern befindet sich fast immer eine), kann der Fehler bei dieser niemals vorkommen, weil man mit leichter Mühe den Luftzutritt durch Heben oder Senken der Röhre a vergrössern oder verkleinern und ebenso die Spitze der Glasröhre g durch Erhitzen entsprechend ändern kann.

Sollte vielleicht die Befürchtung auftauchen, die Glasröhre sei zu leicht zerbrechlich und gäbe zu häufigen Störungen Anlass, so sage ich zur Beruhigung darauf, dass die Brenner seit etwa Jahresfrist ohne jegliche Reparatur hier in Betrieb sind, und an den Glasröhren bis jetzt noch nicht das Mindeste beschädigt ist, der ganze Apparat sich überhaupt noch im vorzüglichsten Zustand befindet.

Hütte Phönix bei Ruhrort, den 23. Februar 1874.

Spirituslampe zur Erzeugung von Weissglühhitze.

Von

H. Dornbusch.

(Hierzu Fig. 3 u. 4 auf Taf. II).

In sehr vielen kleineren Laboratorien steht kein Gas zur Verfügung und wird dieser Mangel am meisten dann empfunden, wenn es gilt sehr hohe Temperaturen, wie durch ein Gasgebläse, zu erzielen, sei es zum Aufschliessen von Mineralien auf trockenem Wege, oder auch etwa bei Kalkbestimmungen zur Verwandlung des oxalsauren Kalkes in Calciumoxyd. Diesem Uebelstande abzuhelfen, habe ich eine Einrichtung an der gewöhnlichen Berzeliusspirituslampe getroffen, welche mir gestattet einen Platinatiegel mit Leichtigkeit bis zur Weissgluth zu erhitzen.

Zur näheren Erläuterung dienen die Figuren 3 u. 4 auf Taf. II, welche die ganze Anordnung zeigen. Die ausgezogenen Linien geben die Ansicht des Apparates im Durchschnitt und danebenstehend im Grundriss. Der Apparat ist aus dünnem Messingblech zusammengelöthet und besteht zunächst aus einem cylindrischen Gefässe a, worauf im Kreise 5 oder 6 Löthrohrspitzen e (gleichfalls aus zusammengerolltem Messingblech ge-

fertigt) aufgesetzt sind, die mit den unteren, weiteren Oeffnungen mit dem inneren Raume des Cylinders a in Communication stehen. Durch die Mitte von a geht der eine Schenkel des Winkelrohres c, welcher zur Aufnahme eines runden Dochtes g dient. Die punktirten Linien der Zeichnung bedeuten den Brenner resp. den den hohlen Docht enthaltenden Raum einer Berzeliuslampe. Nachdem der Apparat in den mittleren Canal des Brenners der Berzeliuslampe, welcher gewöhnlich zur Luftzuführung dient, wie die Zeichnung angibt, hineingeschoben, wird der horizontale Schenkel des Winkelrohrs c durch einen Gummischlauch mit einem Tubulus verbunden, der an dem Spiritusbehälter der Lampe angelöthet ist. Der Spiritus tritt dann natürlich auch in das Rohr c ein und durchtränkt den Docht g. An der Seite des Cylinders a befindet sich noch ein Ansatzröhrchen b, welches durch einen Gummischlauch mit dem Windleitungsrohre eines Gebläsetisches in Verbindung gesetzt wird. In Ermangelung eines Glasbläsertisches kann auch ein aus zwei Gummibällen bestehendes Gebläse von bekannter Construction angewendet werden. Gut ist es noch, wenn die Löthrohrspitzen e um etwa $1 - 1^1/_2'''$ niedriger sind, als das mittlere Rohr c und mithin auch als der Brenner der Lampe.

Sediment - Scheider.

Von

A. Gawalovski.

(Hierzu Fig. 5 u. 6 auf Taf. II).

Um die klaren Lösungen von leicht beweglichen Präcipitaten abziehen zu können, bediene ich mich des in Fig. 5 u. 6 auf Taf. II abgebildeten Geräthes, welches mir, besonders beim Abziehen des Bleiessigs von dem Sedimente vorzügliche Dienste leistet, und seiner einfachen Handhabung wegen erwähnt zu werden verdient. Das Decantirgefäss besteht aus einem Cylinder, der nahe am Boden einen Tubulus besitzt; in letzteren wird das 3mal gebogene Rohr B mittelst eines Kautschukpfropfs eingesetzt. Die dreimalige Biegung ist in der perspectivischen Ansicht B′ versinnlicht; bemerkt wird nur, dass der Schenkel a, in horizontale Lage gebracht, fast bis zur Wandung des Cylinders reichen muss. Will

man die klaren Lösungen abziehen, so bringt man B in die verticale Stellung α Fig. 6, füllt den Cylinder und verschliesst ihn. Der nach und nach sinkende Niederschlag kann nicht in B gelangen, da der Schenkel a horizontale Lage hat. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt und aller Niederschlag unter dem Tubulus angesammelt hat, bringt man, unter Lüftung des Stopfens, B nach und nach von α in die Stellungen β, γ und endlich, nachdem der grösste Theil der klaren Lösung abgelaufen ist, vorsichtig in die Stellung δ; nun ist der Schenkel a abermals in horizontaler Lage, doch entgegengesetzt vom Beginn. Weiteres Senken des Rohrs lässt dieses als Heber wirken und gestattet ein Abziehen der Lösung bis knapp zum Niederschlag.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber eine rasch ausführbare Methode zur Analyse der Bleizuckerarten.

Von

R. Fresenius.

Im Handel kommen ausser dem krystallisirten, fast reinen Bleizucker, dessen Beschaffenheit und Zusammensetzung sich meist ohne quantitative Analyse beurtheilen lässt, auch Bleizuckersorten vor, in Betreff deren dies nicht gesagt werden kann und welche je nach ihrer Bereitungsweise bald mehr, bald weniger Bleioxyd und Essigsäure enthalten; dahin gehört namentlich der sogenannte amorphe weisse Bleizucker, der gelbe und braune Bleizucker.

Ich habe mich daher mit der Aufgabe beschäftigt, eine möglichst einfache und doch hinlänglich genaue Methode zu ermitteln, mit Hülfe deren man den Gehalt dieser Bleizuckersorten an Bleioxyd und Essigsäure verhältnissmässig rasch ermitteln kann. Das Ziel ist durch geeignete Combination von Gewichts- und Maassanalyse auf eine wie ich glaube sehr befriedigende Art erreicht worden.

A. Princip.

Löst man den zu untersuchenden Bleizucker in einem Messkolben in Wasser und fügt Normalschwefelsäure in geringem Ueberschusse zu, so hat man alles Bleioxyd als schwefelsaures Bleioxyd in Form eines sich rasch absetzenden Niederschlages und alle Essigsäure sammt dem geringen Ueberschuss der Schwefelsäure in Lösung. Füllt man den Messkolben bis zur Marke und fügt dann noch so viel Wasser hinzu als dem Volum des schwefelsauren Bleioxyds (welches man — da die Bleioxydgehalte der Bleizucker nur in gewissen Grenzen schwanken — mit hinlänglicher Genauigkeit beurtheilen kann) entspricht, so hat man die gesammte Essigsäure und den kleinen Schwefelsäureüberschuss in einem genau bekannten Flüssigkeitsvolumen.

Bestimmt man nun in einer abgemessenen Menge der klar abgesetzten Flüssigkeit den Schwefelsäureüberschuss durch Fällung mit Chlorbaryum, was — da die Menge der zur Bestimmung kommenden Schwefelsäure gering ist — rasch und genau geschehen kann, so lässt sich die Menge des Bleioxyds leicht berechnen, denn da die Gesammtmenge der Schwefelsäure bekannt war und der in Lösung gebliebene Theil bestimmt worden ist, so ergibt die Differenz den mit Bleioxyd in Verbindung getretenen Antheil und somit — wenn man für 1 Aeq. dieser Schwefelsäure 1 Aeq. Bleioxyd in Rechnung bringt — auch die Menge des letzteren.

In gleich einfacher Weise lässt sich auch die Menge der Essigsäure ermitteln; denn bestimmt man die Cubikcentimeter Normalnatronlauge, welche man zur Neutralisirung eines abgemessenen Theiles der die Essigsäure und den Schwefelsäureüberschuss enthaltenden Flüssigkeit gebraucht, und zieht davon die ab, welche zur Sättigung des zuvor gefundenen Schwefelsäureüberschusses erforderlich sind, so bleiben die, welche der Essigsäure entsprechen übrig und somit lässt sich die Menge der letzteren leicht berechnen.

Die ganze Analyse erfordert also nur die Abwägung der Substanz, den Zusatz eines bestimmten Volumens von Normalschwefelsäure, die Bestimmung einer kleinen Menge schwefelsauren Baryts und eine Titrirung mit Normalnatronlauge.

B. Beweis der Genauigkeit der Methode.

Um die Methode auf ihre Genauigkeit zu prüfen, wandte man sie — und zwar zu verschiedenen Zeiten — auf reinen krystallisirten Blei-

zucker an. Um von den durch anhaftende Feuchtigkeit leicht veranlassten kleinen Fehlern unabhängig zu sein, wurden Proben des verwandten Bleizuckers auf gewöhnliche Art analysirt und so die darin befindlichen Mengen an Bleioxyd und somit auch an Essigsäure genau bestimmt.

1) 1,6291 Grm. reinen krystallisirten zerriebenen Bleizuckers wurden in Wasser gelöst. Aus der Lösung fällte man das Bleioxyd durch kohlensaures Ammon und führte das kohlensaure Bleioxyd durch Glühen in Bleixoyd über. Erhalten: 0,9552 Grm. Bleioxyd, entsprechend 58,63 Proc. — den gefundenen 0,9552 Bleioxyd entsprechen 0,43681 Grm. Essigsäure, somit enthält der Bleizucker 26,81 Proc. derselben.

5,8890 Grm. desselben Bleizuckers wurden in einem Viertelliterkolben in Wasser gelöst und aus einer Bürette Normalschwefelsäure zugesetzt, bis ein kleiner Ueberschuss derselben vorhanden war. Man verwandte 35,26 CC. Der Kolben wurde nun bis zur Marke aufgefüllt und dann noch 0,74 CC. Wasser zugefügt. Die letzteren entsprachen dem Volum, welches das gefällte schwefelsaure Bleioxyd einnahm, und ergaben sich aus folgender Betrachtung:

5,8890 Grm. neutrales essigsaures Bleioxyd entsprechen 4,708 Grm. schwefelsaurem Bleioxyd, und da dessen spec. Gewicht 6,3 ist, so nehmen die 4,708 Grm. einen Raum von $\frac{4,708}{6,3} = 0,74$ CC. ein.

Die im Messkolben enthaltene Lösung betrug somit genau 250 CC. Man filtrirte sie durch ein trockenes Filter in eine trockene Kochflasche, wusch alsdann das schwefelsaure Bleioxyd mit Weingeist aus, (ohne die Waschflüssigkeit mit dem Filtrat zu vereinigen) und bestimmte zu weiterer Controle die Menge des erhaltenen schwefelsauren Bleioxyds. Sie betrug 4,6893 Grm. entsprechend 3,4512 Grm. Bleioxyd oder 58,60 Proc.

In 100 CC. der Lösung wurde nun die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und bestimmt. Es ergab sich, auf 250 CC. berechnet, eine Menge von 0,1725 Grm.

Die ursprünglich zugesetzten 35,26 CC. Normalschwefelsäure enthalten 35,26 × 0,04 = ... 1,4104 Grm.

Hiervon geht ab die im Filtrat gefundene Schwefelsäure mit . . . . 0,1725 «

bleibt 1,2379 Grm.

entsprechend 3,45064 Grm. Bleioxyd oder 58,59 Proc.

In weiteren 100 CC. der Lösung wurde die freie Säure mit Normalnatronlauge titrirt.

Auf 250 CC. berechnet wurden gebraucht	. . .	35,16 CC.
den 0,1725 Grm. Schwefelsäure entsprechen	. . .	4,31 «
	bleiben	30,85 CC.,

welche zur Neutralisation der Essigsäure erforderlich waren. Sie entsprechen 30,85 $\times$ 0,051 = 1,5733 Grm. Essigsäure oder 26,71 Proc.

Somit wurden gefunden Procente Bleioxyd:

1. durch Fällung mit kohlensauren Ammon	58,63
2. « « « Schwefelsäure und Wägung	58,60
3. « « « « indirect	58,59

Procente Essigsäure:

Aus dem Bleioxyd 1) berechnet	26,81
Gefunden	26,71

2) 1,6535 Grm. einer anderen Probe zerriebenen, nicht absolut feuchtigkeitsfreien Bleizuckers lieferten, mit kohlensaurem Ammon gefällt 0,9704 Grm. Bleioxyd, entsprechend 58,68 Proc.

1,2444 Grm. lieferten ferner, auf gleiche Weise behandelt, 0,7301 Grm. Bleioxyd, entsprechend 58,67 Proc.

Nun wurden, um die abgekürzte Methode auch bei grösserem Schwefelsäureüberschuss auf ihre Genauigkeit zu prüfen, 10,0866 Grm. des Bleizuckers in einem 500 CC. fassenden Messkolben gelöst, 70,93 CC. Normalschwefelsäure zugesetzt und der Kolben zunächst bis zur Marke gefüllt. Dann setzte man noch als Correction für das Volum des schwefelsauren Bleioxyds 1,3 CC. Wasser zu, so dass die Lösung genau 500 CC. betrug.

Das schwefelsaure Bleioxyd wurde auch bei diesem Versuche weiterer Controle halber auf einem trockenen Filter abfiltrirt und dem Gewicht nach bestimmt. Es wog 8,0473 Grm., entsprechend 58,73 Proc. Bleioxyd.

Von dem Filtrate wurden:

a. 200 CC. mit Chlorbaryum gefällt. Man erhielt 0,8293 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,28474 Grm. Schwefelsäure, oder — für 500 CC. — 0,71185 Grm.

Die anfangs zugesetzten 70,93 CC. Normalschwefelsäure enthielten Schwefelsäure 70,93 × 0,04 = ... 2,8372 Grm.

Davon geht ab die im Filtrate gefundene Menge mit 0,7118 «

bleiben 2,1254 Grm.

entsprechend Bleioxyd 5,9243 Grm. oder 58,73 Proc.

b. 200 CC. des Filtrates wurden mit Normalnatronlauge neutralisirt. Man gebrauchte 28,37 CC. Für 500 CC. Filtrat ergibt dies Normalnatronlauge . . . . 70,92 CC.

den 0,7118 Grm. Schwefelsäure im Filtrate entsprechen 17,79 «

bleiben 53,13 CC.

entsprechend Essigsäure 26,86 Proc.

Somit wurden gefunden:

Procente Bleioxyd:

1. durch Fällung mit kohlensaurem Ammon	58,68
2. « « « « «	58,67
3. « « « Schwefelsäure und Wägung	58,72
4. « « « « indirect	58,73

Procente Essigsäure:

1. Aus dem Bleioxyd 1 und 2 berechnet	26,84
2. Gefunden	26,88

C. Weitere Belege (Analyse von gelbem Bleizucker.)

I.

1) Von einer Probe gelben Bleizuckers wurden 5,8373 Grm. in Wasser gelöst, 35,56 CC. Normalschwefelsäure zugefügt, der Viertelliterkolben bis zur Marke gefüllt und 0,75 CC. Wasser weiter zugesetzt.

a. Als überschüssige Schwefelsäure wurden gefunden, berechnet auf 250 CC., 0,1345 Grm.

Die 35,56 CC. Normalschwefelsäure enthalten Schwefelsäure. . . . . 1,4224 Grm.

Der Schwefelsäureüberschuss betrug . . . . . 0,1345 «

Rest 1,2879 Grm.

entsprechend Bleioxyd 3,5900 Grm. oder 61,50 Proc.

b. Die Säure erforderte Natronlauge zur Neutralisation, berechnet auf 250 CC. . . . . 32,27 CC.

Dem gefundenen Schwefelsäureüberschuss von 0,1345 Grm. entsprachen . . . . 3,36 «

bleiben 28,91 CC.

entsprechend Essigsäure 1,4744 Grm. oder 25,26 Proc.

2) Von demselben gelben Bleizucker wurden 6,7374 Grm. unter Zusatz von 40,53 CC. Normalschwefelsäure auf 250 CC. gebracht und 0,9 CC. Wasser weiter zugefügt.

a. Als überschüssige Schwefelsäure wurden gefunden, berechnet auf 250 CC., 0,13075 Grm.

Die 40,53 CC. Normalschwefelsäure entsprachen Schwefelsäure . . . . 1,62120 Grm.

Hiervon gehen ab die . . . . 0,13075 «

bleiben 1,49045 Grm.

entsprechend Bleioxyd 4,15463 Grm. oder 61,66 Proc.

b. Die Säure erforderte Normalnatronlauge, berechnet auf 250 CC. . . . . 36,43 CC.

Hiervon geht ab die den 0,13075 Grm. überschüssiger Schwefelsäure entsprechende Menge . . . . 3,27 «

bleiben 33,16 CC.

entsprechend Essigsäure 1,69116 Grm. oder 25,10 Proc.

Erhalten wurde somit im gelben Bleizucker I.

	Bleioxyd:	Essigsäure:
Bei Analyse 1 . . .	61,50 . . .	25,26
« « 2 . . .	61,66 . . .	25,10

II.

1) Von einer anderen Sorte gelben Bleizuckers wurden 5,6140 Grm. unter Zusatz von 35,56 CC. Normalschwefelsäure mit Wasser auf 250 CC. gebracht und 0,7 CC. Wasser weiter zugefügt.

a. Die überschüssige Schwefelsäure betrug, berechnet auf 250 CC., 0,19387 Grm.

In 35,56 CC. Normalschwefelsäure sind enthalten Schwefelsäure . . . . 1,4224 Grm.

Der Ueberschuss betrug . . . . 0,1939 «

bleiben 1,2285 Grm.

entsprechend 3,4244 Grm. Bleioxyd oder 61,00 Proc.

Zur Controle wurde das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd gewogen. Man erhielt 4,6588 Grm. entsprechend 3,4285 Grm. Bleioxyd oder 61,07 Proc.

b. Zur Sättigung der Säure waren erforderlich, berechnet auf 250 CC. Normalnatronlauge, ... 32,32 CC.
0,1939 Grm. Schwefelsäure entsprachen . . . . 4,85 «
Rest 27,47 CC.

entsprechend Essigsäure 1,40097 Grm. oder 24,95 Proc.

2) 7,0047 Grm. desselben gelben Bleizuckers wurden unter Zusatz von 40,33 CC. Normalschwefelsäure auf 250 CC. gebracht und dann 0,9 CC. Wasser hinzugefügt.

a. In den 40,33 CC. Normalschwefelsäure war enthalten Schwefelsäure . . . . 1,6132 Grm.
In der Lösung wurde gefunden . . . . . . 0,0749 «
Rest 1,5383 Grm.

entsprechend Bleioxyd 4,2880 Grm. oder 61,21 Proc.

b. Zur Sättigung der Säure waren erforderlich Natronlauge . . . . 36,43 CC.
Den 0,0749 Grm. Schwefelsäure entsprachen. . . 1,87 «
Rest 34,56 CC.

entsprechend Essigsäure 1,76256 Grm. oder 25,16 Proc.

Erhalten wurde somit im gelben Bleizucker II.

	Bleioxyd:	Essigsäure:
Durch Fällung als schwefelsaures Bleioxyd gewichtsanalytisch	61,07	
Indirect, Analyse 1 . . .	61,00	24,95
« « 2 . . .	61,21	25,16

C. Verfahren in möglichst praktischer und einfacher Form.

Für den Gebrauch in Fabriken und technisch-chemischen Laboratorien empfehle ich schliesslich folgende möglichst einfache Form der Ausführung. — Man bedarf dazu eines Halbliterkolbens. Man füllt denselben zunächst bis an die Marke, fügt weitere 1,3 CC. Wasser hinzu und bezeichnet den so erhaltenen Wasserstand durch eine weitere Marke.

Wäge 10 Grm. des zu untersuchenden Bleizuckers ab, löse denselben in dem besprochenen Halbliterkolben in Wasser, setze 60 CC. Normal-

schwefelsäure zu, fülle den Kolben bis an die obere 501,3 CC. entsprechende Marke, verschliesse den Kolben mit einem Kautschukstopfen, schüttle gut um und lasse absitzen.

1. Nimm 100 CC. der klaren Lösung, bestimme die Schwefelsäure darin mittelst Chlorbaryums, berechne die Menge auf 500 CC., ziehe die sich ergebende Menge ab von 2,4000 Grm. Schwefelsäure (dem Gehalte der 60 CC. Normalschwefelsäure) und berechne aus dem Reste die ihm aequivalente Menge Bleioxyd. Da diese sich auf 10 Grm. bezieht, so erhält man durch Multiplication mit 10 die Procente.

2. Nimm weitere 100 CC. der klaren Lösung, versetze sie mit einigen Tropfen Lackmustinctur (oder einigen Tropfen eines anderen Indicators), füge Normalnatronlauge zu bis neutral, berechne die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter auf 500 CC., ziehe davon ab die Anzahl der Cubikcentimeter. Normalnatronlauge, welche der in den 500 CC. Lösung noch enthaltenen und in 1) gefundenen Schwefelsäure entsprechen, und berechne aus dem Reste die in den 10 Grm. Bleizucker enthaltene Essigsäure.

Offenbar lässt sich ganz dasselbe Princip auch zur Analyse des essigsauren Kalks anwenden. Die Schwefelsäure wird dann durch Oxalsäure ersetzt. Versuche darüber behalte ich mir vor.

Zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen, Stahl etc.

Von

R. Fresenius.

(Hierzu Fig. 5 auf Taf. I.)

Die Methode zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen, Stahl oder Schmiedeisen, welche ich in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse 5. Aufl. S. 822 beschrieben habe und die darin besteht, dass man das Roheisen etc. in einem Entwickelungskolben in verdünnter Salzsäure löst, das entweichende Gas durch alkalische Bleioxydlösung leitet und schliesslich Luft durch die erhitzte Flüssigkeit und den Apparat saugt, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben und allen Schwefel in Schwefelblei überzuführen, schliesst einen Fehler ein, der unter Um-

ständen klein, unter anderen Verhältnissen aber auch ganz erheblich sein kann, nämlich den, dass atmosphärische Luft auf in Kali- oder Natronlauge suspendirtes Schwefelblei keineswegs ohne Einfluss ist, sondern dasselbe nach und nach zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt und somit seine Lösung in der alkalischen Flüssigkeit veranlasst.

In der That beobachtet man, dass die Menge des suspendirten Schwefelbleies sich allmählich deutlich erkennbar vermindert, und nach längerer Lufteinwirkung erhält man schliesslich eine klare Lösung.

Ich lasse daher die ganze Operation der Auflösung des Eisens zum Behufe der Schwefelbestimmung schon seit längerer Zeit in einem Strome reinen Wasserstoffs vornehmen und bediene mich dazu des folgenden Apparates (Fig. 5 auf Tafel I).

A ist die Kochflasche, in welcher die Lösung des Eisens vorgenommen wird, B eine kleinere, welche die zur Lösung bestimmte Salzsäure enthält, in C und D befindet sich die Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge.

Nachdem man das zerkleinerte Eisen in A gebracht und Wasser zugefügt hat, leitet man durch a, dessen Schlauchstück durch einen Schraubenquetschhahn verschliessbar ist, reines, d. h. durch Quecksilberchlorid und Natronkalk gereinigtes Wasserstoffgas, bis der ganze Apparat damit gefüllt ist. Sobald dies der Fall, dreht man die gefettete Röhre b (welche bisher in die Flüssigkeit in B nicht eintauchte) in dem Kautschukstopfen etwas herunter, bis sie in die Salzsäure reicht. Durch den Druck des Wasserstoffgases gelangt jetzt eine gewisse Menge Salzsäure nach A und die Auflösung des Eisens beginnt. Man schliesst jetzt den Quetschhahn c und unterstützt die Einwirkung der Säure auf das Eisen durch gelindes Erwärmen. Sobald die Einwirkung schwächer wird, drückt man auf die vorher beschriebene Art eine neue Menge Salzsäure aus B nach A etc. — Ist die Auflösung beendigt, so dreht man b etwas im Stopfen in die Höhe und leitet durch die fast zum Sieden erhitzte Flüssigkeit in A Wasserstoffgas, um allen Schwefelwasserstoff aus A nach C zu treiben. Man hat dabei Sorge zu tragen, dass die Flüssigkeit in C immer stark alkalisch bleibt. Die Bleilösung in D schwärzt sich in der Regel gar nicht und dient nur zum Nachweis, dass aller Schwefelwasserstoff absorbirt worden ist.

Bei Eisensorten, welche sich schwer lösen, bei denen man somit lange erhitzen muss, um vollständige Auflösung zu erzielen, empfiehlt es sich das Rohr d durch einen kleinen aufwärts gerichteten Glaskühler zu er-

setzen, vergl. meine Abhandlung «Ueber die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffs neben gleichzeitig auftretender Kohlensäure»*), weil sonst leicht zu viel Salzsäure nach C gelangt, die darin enthaltene Flüssigkeit sauer wird und das erst gefällte Schwefelblei sich wieder löst.

Mit dem auf einem kleinen Filterchen abfiltrirten Schwefelblei verfährt man, wie ich dies früher angegeben habe, d. h. man schmelzt es vorsichtig mit etwas Salpeter und kohlensaurem Natron, weicht mit Wasser auf, leitet Kohlensäure ein, um gelöste Bleispuren zu fällen, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure stark an, verdampft im Wasserbad, um die Salpetersäure zu entfernen, verdünnt und fällt die nur noch einen geringen Säureüberschuss enthaltende Lösung mit Chlorbaryum, um schliesslich aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts das des Schwefels zu berechnen.

Mein früherer Schüler und jetziger Assistent, Herr J. Moffat Johnston, hat versucht die alkalische Bleilösung durch eine Auflösung von Brom in Salzsäure zu ersetzen, um den mit dem Wasserstoff entweichenden Schwefelwasserstoff sofort in Schwefelsäure und Wasser überzuführen und ist dabei zu durchaus befriedigenden Resultaten gelangt. Man bedient sich alsdann zur Abkühlung der Dämpfe eines kleinen aufsteigenden Glaskühlers und wendet als die Bromlösung enthaltende Vorlage eine grössere U-Röhre mit 3 Kugeln an. — Sorgt man, dass Brom in genügender Menge vorwaltet, so scheidet sich kein Schwefel aus und die Oxydation ist somit sofort eine vollständige. Nach beendigter Operation hat man alsdann die salzsaure Bromlösung nur im Wasserbade zu verdampfen, bis fast alle freie Salzsäure entwichen ist, den Rückstand mit Wasser zu verdünnen und die erhaltene Schwefelsäure mit Chlorbaryum zu fällen.

Dass das zur Verwendung kommende Brom frei von Schwefelverbindungen sein muss und somit — mit Salzsäure im Wasserbade verdampft — keinen durch Chlorbaryum fällbaren Rückstand hinterlassen darf, braucht kaum erwähnt zu werden.

Wiederholt ausgeführte Schwefelbestimmungen in denselben Eisensorten unter Verwendung von alkalischer Bleilösung und unter Anwendung von Bromlösung zeigten stets vollkommen befriedigende Uebereinstimmung.

---

*) Diese Zeitschrift **10**, 75.

So erhielt z. B. Herr Moffat Johnston bei Prüfung einer und derselben Eisensorte folgende Zahlen,

Mit Brom:

1. 10,652 Grm. Eisen lieferten 0,0938 Grm. schwefelsauren Baryt, sonach enthält das Eisen 0,1209 Proc. Schwefel.

2. 9,9937 Grm. Eisen lieferten 0,0922 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,126 Proc. Schwefel im Eisen.

Mit alkalischer Bleilösung:

9,9614 Grm. Eisen lieferten 0,0879 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,121 Proc. Schwefel im Eisen.

Auch bei der Brommethode empfiehlt es sich, den Einfluss der Luft auszuschliessen und die ganze Operation so wie ich es oben beschrieben habe unter Anwendung von reinem Wasserstoff auszuführen, um jeder Oxydation des Schwefels im Schwefelwasserstoff vorzubeugen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Nothwendigkeit und Zweckmässigkeit der Annahme des metrischen Systems der Temperaturmessung für genaue wissenschaftliche Untersuchungen macht Mendelejew*) Vorschläge.

Da das Luftthermometer das einzige absolut übereinstimmende und beständige solcher Instrumente sei und da alle unsere Gradbestimmungen auf dasselbe bezogen werden müssten, so müsse man demselben das Maass für den Grad entnehmen. Wenn man irgend ein Volum Wasserstoff

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin 7, 126.

nehme, bei der Temperatur des schmelzenden Eises und bei normalem Drucke (für den man besser den Druck von 1000 Grm. auf 1 Quadratcentimeter als 760 Millimeter der Quecksilbersäule annehmen könnte) so müsse metrischer Grad eine solche Erhöhung der Temperatur genannt werden, welche die Spannung des Wasserstoffes um irgend ein metrisches Maass vergrössert, z. B. um 1 Millimeter der Quecksilbersäule (Normaldruck von 760 Millimetern) oder um 1 Gramm auf den Quadratcentimeter. Im ersten Falle ist der metrische Grad = 0,3590 °C., im zweiten = 0,2728 °C.

Dieses System der Temperaturmessung erleichtert, nach der Ansicht des Verfassers, nicht nur alle Berechnungen bei Gasmessungen und entspricht der mechanischen Theorie der Gase, sondern bietet auch die Möglichkeit einer sehr einfachen und genauen Messung der Temperaturen mittelst des von dem Verfasser abgeänderten Luftthermometers.

Für die Bestimmung der gewöhnlichen Temperaturen hat Mendelejew ein Naphta-Luftthermometer*) construirt, bei welchem einem Grade Celsius eine Naphtasäule von 42 Millimetern entspricht. Mit Hülfe eines Kathetometers kann man an diesem Instrumente noch Tausendstel eines Grades ablesen. Zur Bestimmung der Veränderungen im Drucke und für die Correctur wird neben diesem Thermometer ein anderes aufgestellt, das zu gleicher Zeit mit dem ersteren zugeschmolzen wurde und überhaupt demselben vollständig gleicht.

Für die genaue und schnelle Bestimmung höherer Temperaturen schlägt der Verfasser ein eben solches Wasserstoff-Thermometer vor, in dem die Spannung des Gases, das bei normalem Drucke abgesperrt wird, direct mit dem Barometer gemessen wird, was nach Angabe des Verfassers die Temperaturbestimmungen viel genauer macht, als bei Anwendung des gewöhnlichen Luftthermometers.

Das Luftthermometer braucht der Verfasser nur zum Vergleich und zur Correction der gewöhnlichen Quecksilberthermometer, die er auf besondere Art calibrirt. Bei dem Versuche selbst bewerkstelligt er die Ablesungen mittelst eines stark vergrössernden Fernrohres, das mit einem Ocularmikrometer versehen ist. Das gibt die Möglichkeit mit Hülfe eines gewöhnlichen chemischen Thermometers, das in Grade getheilt ist, eine

---

*) Für dieses, sowie für das Differentialbarometer nimmt der Verfasser denjenigen Theil des Baku'schen Petroleums (Naphta), der kein Paraffin enthält und über 300° C. siedet. Das spec. Gewicht desselben bei 20° C. ist = 0,86.

schnelle und sichere Ablesung bis auf Hundertstel eines Grades zu machen, bei Thermometern aber, welche in fünfzigstel Grade Celsius getheilt sind,*) kann man noch sehr leicht Tausendstel des Grades bestimmen und daher eine Vergleichung mit Naphta-Luftthermometern anstellen.

Eine etwas ausführlichere Abhandlung über diesen Gegenstand, namentlich eine detaillirtere Beschreibung seiner Apparate, ist wohl in Kürze von dem Verfasser zu erwarten. Das hier mitgetheilte Referat ist der in den Berliner Berichten (a. a. O.) publicirten Correspondenz aus Petersburg von A. Kuhlberg entnommen.

Ueber die Bestimmung des wahren Nullpunktes der Thermometer. Tellier**) macht darauf aufmerksam, dass der Grund der Unrichtigkeit vieler Thermometer in einer falschen Bestimmung des Nullpunktes liege.

Er glaubt, dass die Art wie der Nullpunkt gewöhnlich bestimmt wird — Eintauchen der Thermometer in Wasser, welches Eisstücke enthält — häufig den Nullpunkt zu hoch finden lasse und zwar dann, wenn durch die Wände des Gefässes dem Wasser mehr Wärme zugeführt werde, als das schmelzende Eis zu absorbiren vermag. Das Eis schmilzt nämlich, nach dem Verfasser, nicht augenblicklich, sondern nur nach Maassgabe seiner Oberfläche und der Differenz, welche zwischen seiner eigenen Temperatur und der des umgebenden Wassers besteht; es ist daher, nach dem Verfasser, wohl möglich, dass das Wasser, in welchem das Eis schwimmt, nicht eine Temperatur von 0° besitzt.

Verfasser empfiehlt deshalb statt der bisherigen Methode zur Bestimmung des Nullpunktes der Thermometer die folgende, welche eine absolut genaue Bestimmung des Nullpunktes ermögliche:

Ein Glasgefäss mit Wasser wird in einer Kältemischung auf — 2° bis — 3° abgekühlt und dann herausgenommen, man bringt nun die zu gradu-irenden Thermometer nebst einem kleinen Stückchen Eis hinein, es erfolgt hierdurch sofort ein Gefrieren des Wassers, wobei die Temperatur auf 0° steigt.

Sollte man kein Eis zur Hand haben, so kühlt man das Wasser auf — 4° ab und bewirkt das plötzliche Gefrieren des Wassers durch einen gelinden Stoss, den man mit einem Glasstab gegen den Boden des Gefässes führt.

---

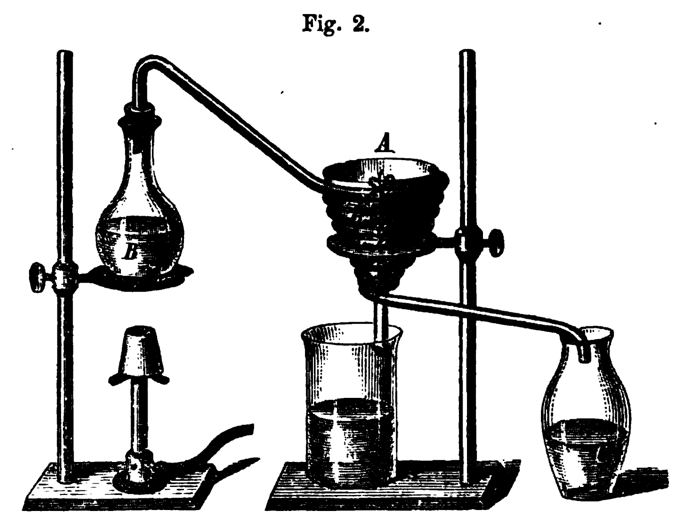
*) Dieselben wurden von Geissler in Bonn speciell für Mendelejew angefertigt.

**) Compt. rend. 75, 579.

Eine einfache Vorrichtung zum Filtriren bei höheren Temperaturen, schlägt A. Horvath*) vor.

Er findet, dass die gewöhnlichen Vorrichtungen zum Heissfiltriren an mancherlei Unvollkommenheiten und Unbequemlichkeiten leiden, dass die Glastrichter oft nicht in die feste Form der Blechtrichter passen, dass das Siedegefäss undurchsichtig ist und dass namentlich die Gefahr der Entzündung eines aus Alkohol oder anderen brennbaren Flüssigkeiten bestehenden Filtrates von der Heizlampe her nicht ganz beseitigt werden kann. Bei dem durch nachstehende Figur dargestellten Apparate des Verfassers sind die angedeuteten Missstände ausgeschlossen.

Fig. 2.



Er besteht im Wesentlichen aus einer etwa 1 Centimeter dicken Röhre von weichem Blei, welche sich um jeden beliebigen Glastrichter herumwinden lässt, so dass sich die Gänge der Spirale dicht berühren. A zeigt den so hergerichteten Trichter. Das auf beiden Seiten genügend lange Rohr wird von der obersten Spiralmündung aus als Dampfableitungsrohr in das beliebig weit weg zu stellende Siedegefäss B luftdicht eingesetzt, andererseits mit einem Recipienten C für die condensirten Dämpfe in Verbindung gebracht; selbstverständlich kann dies auch durch Vermittelung eines Kühlers geschehen.

---

*) Ann. Chem. Pharm. 171, 135.

Je nach der Temperatur, bei welcher die Filtration vorgenommen werden soll, kann man Flüssigkeiten von verschiedenen Siedepunkten anwenden, d. h. ausser Wasser noch Aether, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Benzol, Anilin u. s. w.

Will man die einzelnen Windungen fest zusammenhalten, so lässt sich dies durch Zwischenflechten eines doppelt genommenen Bindfadens wie bei b ausserordentlich schnell erreichen. Die Verbindung ist dann nach dem Gebrauch eben so leicht wieder gelöst.

Einen automatischen Filtrirapparat hat Harvey W. Wiley*) angegeben. Derselbe ist ziemlich complicirt und erfordert die Anwendung eines Elektromagneten. Ich kann hier nur auf die Originalabhandlung verweisen.

Filter aus gefilzten Glasfäden. In neuerer Zeit wird in Böhmen Glasfilz und Glaswolle dargestellt. Paul Weiskopf**) empfiehlt diese Glasfabrikate zur Anwendung beim Filtriren nach Art des Asbestes***).

Für manche Zwecke hat sich die Glaswolle als ganz praktisch erwiesen, so wird z. B. im hiesigen Laboratorium der aus Roheisen etc. abgeschiedene Kohlenstoff auf solche Glaswolle, welche sich in einem Filtrirröhrchen †) befindet, filtrirt und dann der ganze Inhalt des Röhrchens in das Kölbchen gebracht, in welchem nachher die Verbrennung des Kohlenstoffes auf nassem Wege mit Chromsäure und Schwefelsäure resp. mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure vorgenommen wird.

(H. F.)

Modificirter Apparat zur Trockensubstanzbestimmung im Wasserstoffstrom. Die Trockensubstanzbestimmungen im Wasserstoffstrom gehören zu den auf landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen am häufigsten vorkommenden Arbeiten. Dieselben pflegen gewöhnlich in Liebig-schen Trockenröhren mittelst des zuerst von Henneberg und Stohmann empfohlenen Apparates, der im Wesentlichen aus einem kupfernen Wasserbade zur Aufnahme von 6 Trockenröhren, einer grossen Spirituslampe, Wasserzuflussflasche, Wasserstoff-Entwicklungsapparat etc. besteht, ausgeführt zu werden. Das Trocknen in diesem Wasserbade hat jedoch die

*) Americ. Journ. of Science and Arts **105**, 350.

) Dingl. polyt. Journ. **206, 243.

***) In Betreff der Verwendung von Glas zum Filtriren vergl. diese Zeitschrift 7, 84.

†) Siehe „Anleitung zur quant. chemischen Analyse von R. Fresenius“ 6. Aufl. pag. 101.

Uebelstände, dass zum Erhitzen des Wassers auf 100 ° C. eine bedeutende Menge Spiritus (resp. Gas) verbraucht wird, ferner dass die Trockenröhren im Wasserbade leicht springen und dass nur 6 Bestimmungen auf einmal ausgeführt werden können. Zur Beseitigung dessen wendet H. Weiske*) in seinem Laboratorium mit sehr günstigem Erfolge statt des Wasserbades ein eigens für diesen Zweck construirtes Dampfluftbad an, welches aus Kupfer und innen verzinnt, nach der Art der gewöhnlichen Dampftrockenschränke mit doppelten Wandungen versehen und zur Aufnahme von 12 Trockenröhren eingerichtet ist. Dasselbe befindet sich in der Nähe des gewöhnlichen Dampftrockenschrankes befestigt und ist durch Zinnrohre einestheils mit letzterem, anderntheils mit dem Kühlfass verbunden, so dass der Dampf zuerst in den Trockenschrank, hierauf in den betreffenden Trockenkasten und von da in das Kühlfass geführt wird. Der wesentliche Vortheil dieses Trockenkastens besteht nach dem Verfasser darin, dass 1) Spiritus (resp. Gas) vollständig erspart werden, da der Dampfapparat ohnedies täglich geheizt wird; 2) dass noch niemals bis jetzt eine Röhre gesprungen ist; 3) dass 12 Trockenröhren zugleich eingestellt werden können; 4) dass das Trocknen (im Wasserstoffstrom) schneller beendet ist, als bei Anwendung des Wasserbades.

Die beiden nachstehend mitgetheilten Figuren veranschaulichen die Construction des Apparates und sind ohne weiteres verständlich.

Fig. 3.

Trockenkasten im Durchschnitt.

Fig. 4.

Wasserstoff-Vertheilungsapparat.

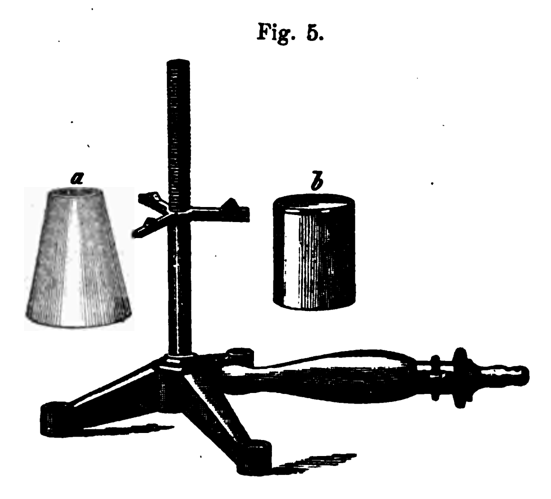
a. Trockenröhre.
b. Unterlage von Holz.
c. Zuflussöffnung des Dampfes.
d. Abflussöffnung.
e. Zwischenraum für den Dampf.
f. Deckel.

*) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 17, als Separatabdruck vom Verfasser eingesandt.

Einen Universal-Gasbrenner hat Rob. Muencke*) construirt. Fig. 5 veranschaulicht denselben.

In dem gusseisernen Fuss ist oben das einfache, mit Schraubengewinde und Stern versehene Brennerrohr, seitlich der Handgriff zum Tragen des Brenners eingeschraubt, der, ausser der Vorrichtung zur Flammen-Regulirung, auch die Hülse für die Reductionsflamme trägt. Die Regulirung der Flamme bewirkt man durch langsames Drehen des grösseren Ringes um seine Axe, der bei einer Drehung von 90° den Zutritt des Gases vollständig abschliesst, bei einer geringeren Drehung eine grössere oder kleinere Flamme zulässt und selbst bei der kleinsten Flamme ein Zurückschlagen verhindert.

Fig. 5.



Der Griff gestattet nicht nur eine bequeme Handhabung des Brenners selbst und der Flammen-Regulirung, zumal wenn der Brenner unter einem Dreifuss steht, sondern ermöglicht auch eine bessere Conservirung der Gas-Ausströmungsspitze, als dies bei den gewöhnlichen Brennern der Fall, wo diese Spitze sich im unteren Theil des Brenners befindet und hier von, in die Brennerröhre durch Zerspringen von Gefässen gelangten, Flüssigkeiten sehr gefährdet wird.

Um die Anwendung des Brenners möglichst zu vervollständigen, sind demselben folgende Aufsätze beigegeben (a und b siehe Fig. 5, c—i Fig. 6):

Konischer, oben und unten offener Schornstein a; — cylindrischer, oben mit Drahtnetz versehener Schornstein b; — Porcellanteller c, zum Sammeln der beim Erhitzen in der Flamme herabfallenden Substanzen; — Flachbrenner d, er dient zum Erhitzen längerer Stellen der Glasröhren; — Kronenbrenner e, mit seinen seitlichen Oeffnungen einen Kranz kleiner Flammen erzeugend; — messingener Dreifuss f, mit massivem Sternring,

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 7, 284.

Fig. 6.

dessen Füsse in die drei Bohrungen des eisernen Fusses passen und der als Träger für Schalen, Casserollen, Kochgefässe etc. dient; — Siebbrenner g, der auf seiner Oberfläche eine grosse Anzahl kleiner Löcher trägt und dadurch eine Vertheilung der Flamme bedingt; — Träger h, zum Tragen von Drahtnetzen, Dreiecken, Schälchen etc.; — gekrümmter Aufsatz i, zweckmässig für viele chemische, physikalische und pharmaceutische Arbeiten, bei denen es nicht umgangen werden kann, dass bei Anwendung von gewöhnlichen Brennern die zu schmelzenden Substanzen in die Brennerröhre gelangen.

Der Universalbrenner gestattet demnach jede Regulirung der Flammengrösse, selbst die Anwendung der kleinsten Flamme, ohne ein Zurückschlagen der Flamme befürchten zu lassen, und den Gebrauch der Reductionsflamme; er dient zum Erhitzen von Glasröhren, bei denen es erwünscht ist, eine längere Strecke gleichmässig zu erhitzen; gestattet vermittelst des Kronen- und des Siebbrenners eine beliebige Vertheilung der Flamme; ermöglicht durch die Aufsätze f und h die Anbringung von Schalen aller Art, Drahtnetzen, Drahtdreiecken etc. und gewährt durch den gekrümmten Brenner i den Vortheil, schmelzende Substanzen nicht in die Brennerröhre fliessen zu lassen; er dient vermittelst des aufschraubbaren Sternes zum Träger für Schornsteine und Porcellanteller, verhindert das Eindringen von zerstörenden Flüssigkeiten in die Gas-Ausströmungsspitze und wird durch die Aufsätze f und h in einen Gaskoch-Apparat verwandelt, der den Vortheil gewährt, den Brenner mit Dreifuss und Abdampfschale gleichzeitig translociren zu können.*)

---

*) Der Universal-Gasbrenner ist von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin, Rosenthalerstrasse 40, zu beziehen.

Eine Quecksilberventilluftpumpe für chemische Zwecke und zu Spectraluntersuchungen hat A. Mitscherlich*) construirt und sich derselben bereits vier Jahre lang bedient. Sie hat sich ihm während dieser Zeit als einfach in der Handhabung bewährt und empfiehlt sich ausserdem, nach Angabe des Verfassers, durch Vermeidung eines todten Raumes, bequeme Reinigung und geringe Herstellungskosten. Bezüglich der Construction muss ich auf die Originalabhandlung verweisen.

Ein sehr einfaches Spectroskop hat H. Emsmann**) construirt. Es ist ein sogenanntes Spectroskop à vision directe und enthält nur ein einziges (vierseitiges) Prisma von eigenthümlicher Form.

Bezüglich des Principes, auf welchem das Instrument beruht, sowie der Einzelnheiten der Construction muss ich auf die Originalabhandlung verweisen.

Verfahren zum Reinigen von Glasgefässen in Laboratorien. Das Reinigen von Bechergläsern und anderen chemischen Glasgeräthen, welche Oele, Fette und ähnliche organische Substanzen enthielten, mittelst doppeltchromsauren Kalis und concentrirter Schwefelsäure ist oft unbequem, entweder wegen der Gestalt der Gefässe oder weil es manchmal die Anwendung beträchtlicher Wärme erfordert, wodurch leicht das Zerbrechen der Gefässe veranlasst wird. J. Walz***) empfiehlt daher folgende Methode, welche ihm in allen Fällen genügende Resultate gab. Das zu reinigende Gefäss wird mit einer mässig verdünnten Auflösung von übermangansaurem Kali gefüllt, oder wenn es gross ist, mit derselben ausgespült. Man lässt den Contact der Flüssigkeit so lange dauern, bis sich ein dünner Ueberzug von Manganhyperoxydhydrat abgelagert hat; die Lösung wird dann weggegossen und das Glasgefäss mit ein wenig starker Salzsäure ausgespült. Es bildet sich dann Chlor, jedoch nicht soviel, dass es belästigt, und da dasselbe im Entstehungszustande auf die organischen Substanzen wirkt, so verwandelt es dieselben schnell in Substitutionsproducte, welche in dem geringen Ueberschuss von Säure oder Wasser löslich sind.

---

*) Poggendorff's Annalen d. Phys. & Chem. **150**, 420.
) Poggendorff's Annalen d. Phys. & Chem. **150, 636.
***) Dingl. polyt. Journ. **207**, 427 aus Journal of the Franklin Institute 1873.

Zur Darstellung arsenfreier Salzsäure hat Engel*) ein Verfahren angegeben, welches sich darauf gründet, dass arsenige Säure in saurer Lösung durch unterphosphorige Säure leicht reducirt wird**).

Auf ein Liter Salzsäure setzt man 4—5 Grm. unterphosphorigsaures Kali (oder ein anderes geeignetes unterphosphorigsaures Salz), in wenig Wasser gelöst, zu, worauf sich die Flüssigkeit, je nach dem Arsengehalt, gelblich oder bräunlich färbt; man lässt 48 Stunden stehen, decantirt die Flüssigkeit von dem Niederschlage (metallischem Arsen) ab und unterwirft sie der Destillation. Die auf diese Weise erhaltene Säure ist, nach Angabe des Verfassers, vollständig arsenfrei; andere Verunreinigungen kommen durch den Zusatz von unterphosphorigsaurem Kali nicht hinein, da die unterphosphorige Säure nicht flüchtig ist; auch wird freies Chlor, wenn es vorhanden gewesen, durch letztere beseitigt. Die Destillation kann bis fast zur Trockne fortgesetzt werden; den Rückstand, welcher noch reich an unterphosphorigsaurem Kali ist, kann man für eine neue Operation aufheben.

H. Hager***) macht darauf aufmerksam, dass die nach diesem Verfahren erhaltene Salzsäure Spuren von phosphoriger Säure enthalten kann, was man leicht daran erkennt, das solche Salzsäure, auch wenn schweflige Säure nicht vorhanden ist, mit Zink neben Wasserstoff ein Gas entwickelt, welches Silbernitratpapier schwärzt. Zur Beseitigung eines Gehaltes an phosphoriger Säure schlägt Hager vor, die Salzsäure nachdem sie von dem ausgeschiedenen Arsen abfiltrirt ist, mit soviel chlorsaurem Kali zu versetzen, dass nach viertägigem Stehen eine Spur freies Chlor vorhanden ist, welches man dann durch Digestion mit Kupferstreifen beseitigt. Erst nun schreitet man zur Destillation.

Ueber die Darstellung reiner Oxalsäure macht E. Reichardt†) folgende Mittheilungen:

---

*) Journ. de Pharm. & Chim. [4 ser.] 18, 10 und Pharm. Zeitschrift für Russland 13, 11.

**) Auf einer ähnlichen Reaction der phosphorigen Säure beruht bekanntlich die von Liebig vorgeschlagene Entfernung des Arsens aus der durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure dargestellten Phosphorsäure. Vergl. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie, 6. Aufl. Bd. I. 2. Abtheil. pag. 125.

***) Pharm. Centralhalle 15, 27.

†) Aus d. Archiv d. Pharm. vom Verfasser als Separatabzug mitgetheilt.

Wenn man die Oxalsäure des Handels, auch die sogenannte chemisch reine, genau prüft, wird man finden, dass derselben äusserst hartnäckig etwas Alkali anhängt, und dass bei der Krystallisation, namentlich in gröberen oder stärkeren Krystallen, leicht Wasser eingeschlossen bleibt, was bei der Verwendung dieser Säure zur Titerstellung Ungenauigkeiten herbeiführen muss.

Man kann sich aber sehr leicht reine Oxalsäure von der Formel 2 HO, C_4 O_6 + 4 aq. verschaffen, wenn man eine heiss gesättigte Lösung derselben bis zum Erkalten umrührt, ähnlich wie bei dem Salpeter. Es scheidet sich sehr bald und rasch Oxalsäure in feinkörnigem Krystallpulver aus, welches auf poröser Unterlage oder zwischen Fliesspapier s hnell trocknet.

Ein anderes Verfahren zur Reinigung der Oxalsäure empfiehlt F. Stolba*), nämlich das Umkrystallisiren aus Salzsäure; er hält dies namentlich dann für besonders zweckmässig, wenn es sich um die Darstellung grösserer Mengen des reinen Präparates handelt.

Der Verfasser sagt:

«Wenn man die zu reinigende Oxalsäure in der genügenden Menge einer 10—15 procentigen siedenden Salzsäure löst, das Filtrat erkalten lässt, die Mutterlauge durch Absaugen entfernt und so lange mit kleinen Quantitäten Wassers nachwäscht, bis das ablaufende nur sehr geringe Mengen von Salzsäure enthält, so braucht man die feuchten Krystalle nach dem Absaugen der Mutterlauge nur aus reinem Wasser umkrystallisiren zu lassen, um in der abgewaschenen Oxalsäure ein ganz reines Product zu erhalten.

Wesentlich ist hierbei der Umstand, dass man in beiden Fällen die heisse Lösung unter stetem Umrühren rasch erkalten lasse, um kleine Krystalle zu erhalten, da die beim langsamen Erkalten sich bildenden grossen Krystalle Mutterlauge einschliessen können.

Selbst grössere Quantitäten von in dieser Art gereinigter Oxalsäure verflüchtigen sich beim Erhitzen in einem Platintiegel ohne den geringsten Rückstand zu lassen. Die erhaltenen Mutterlaugen können mit Vortheil auf oxalsaures Ammoniak verarbeitet werden, da sie beim Neutralisiren mit kohlensaurem Ammoniak das meiste Oxalat ausscheiden, weil sich das-

---

*) Sitzungsber. d. kgl. böhm. Gesellsch. d. Wissensch.; vom Verfasser eingesandt. — Eine dritte Methode zur Darstellung reiner Oxalsäure findet sich angegeben in dieser Zeitschrift **11**, 282.

selbe bekanntlich in einer Lösung von Chlorammonium schwieriger löst, als in reinem Wasser.»

Der Verfasser hat sich einer in dieser Art gereinigten Oxalsäure zur Zersetzung des Cäsiumplatinchlorids mit gleichem Erfolge wie bei dem analogen Kaliumsalz bedient.

Für die Verarbeitung der Platinrückstände empfiehlt Th. Knösel*) folgendes Verfahren, bei welchem gleichzeitig sowohl die Niederschläge, als auch die alkoholischen Waschwasser wieder umgewandelt werden.

Die Niederschläge kommen in eine Porcellanschale und werden da entweder mit Pottasche, Soda oder Aetznatron zusammengebracht, auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich die alkoholischen Waschwasser zugegeben. Die Reduction geht schnell von statten und das metallische Platin setzt sich schwammig leicht zu Boden; die Reduction ist beendet, wenn die überstehende Flüssigkeit fast farblos erscheint; ganz farblos wird sie nie, sondern sie bleibt durch sich bildende organische Substanzen schwach gelb gefärbt. Man wascht das metallische Platin mit siedendem Wasser anfangs durch Decantation, dann auf dem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaction aus, was ziemlich leicht geht, trocknet und glüht es, worauf es zur weiteren Verarbeitung fertig ist.

Um sich zu überzeugen, dass in dem Filtrate kein Platin mehr enthalten ist, sammelte der Verfasser eine grosse Menge davon, dampfte sie zur Trockne ein und brachte den Rückstand dann zum Schmelzen. Es zeigten sich dabei nur Spuren von metallischem Platin, die völlig unberücksichtigt gelassen werden können.

Das metallische Platin wird mit Salzsäure ausgekocht, um es von den Verunreinigungen, meist nur etwas Eisen und Kupfer, zu befreien und dann in Königswasser gelöst. Diese Lösung lässt sich ebenfalls am besten auf dem Wasserbade vornehmen.

Wie gewöhnlich wird das Platinchlorid dann wiederholt eingedampft und am besten mit kochendem Wasser wieder gelöst um die salpetrige Säure zu entfernen.

---

*) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. z. Berlin 6, 1159.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Die Ueberführung schwefelsaurer Alkalien in Chlormetalle durch Glühen mit Salmiak. In einer grösseren Abhandlung über die Anwendung des Salmiaks in der analytischen Chemie hat H. Rose*) die beiden folgenden Versuche über die Umwandlung von schwefelsaurem Kali in Chlorkalium durch Glühen mit Salmiak mitgetheilt;

«1,071 Grm. schwefelsauren Kali's gaben nach sechsmaligem Glühen mit Salmiak im Platintiegel 0,873 Grm. Rückstand, der aus Chlorkalium bestand. Das Gemenge schäumt und steigt beim Glühen. Die geglühte Masse nahm beim fortwährenden starken Glühen beständig um etwas ab, weil das Chlorkalium durch langes Glühen sich verflüchtigt. Das erhaltene Chlorkalium entspricht daher nicht ganz der angewandten Menge des schwefelsauren Kali's, denn 1,071 Grm. des schwefelsauren Salzes müssten 0,916 statt 0,873 Grm. Chlorkalium gegeben haben.

Wenn man hingegen die Zersetzung des schwefelsauren Kali's mit Salmiak im Porzellantiegel statt im Platintiegel stattfinden lässt, so erhält man genauere Resultate, weil dann gewöhnlich das entstandene Chlorkalium nicht so leicht zum Schmelzen gebracht werden kann. Es kann sich daher nichts von demselben verflüchtigen, und der nicht geschmolzene Rückstand kann leicht und inniger von Neuem mit Salmiak gemengt werden, wodurch die Zersetzung ungemein erleichtert wird. 1,657 Grm. gaben nach fünfmaligem Glühen im Porzellantiegel 1,425 Grm. Chlorkalium. Der Rechnung nach hätte man 1,417 Grm. erhalten müssen».

Diesen Versuchen fügt H. Rose die Bemerkung bei: «In jedem Falle ist die gänzliche Zersetzung eines schwefelsauren Salzes mit starker Base durch Salmiak interessant.»

In seinem Lehrbuche**) empfiehlt H. Rose bei der Trennung des Kali's vom Natron mittelst Platinchlorids die Ueberführung der schwefelsauren Salze beider Basen in Chlormetalle durch Glühen mit Salmiak

*) Poggendorffs Annal. d. Phys. & Chem. 74, 568.

**) Traité complet de chimie analytique par M. Henri Rose, édition française originale, Analyse quantitative. Paris 1862.

zu bewerkstelligen *). Beleganalysen oder weitere Versuche hat Rose weder in seinem Lehrbuche noch in einer sonstigen Publication mitgetheilt.

---

*) A. a. O. p. 16. Da das Gelingen der Ueberführung der schwefelsauren Salze in Chlormetalle wesentlich von der Art und Weise abhängt, wie die Operation des Glühens mit Salmiak vorgenommen wird, so will ich hier die Stelle im Originaltext mittheilen, in welcher Rose die Ausführung der Operation beschreibt. Er sagt: „Si les deux oxydes alcalins sont à l'état de sulfates, le mieux est de les transformer en chlorures, lorsqu'on veut les séparer l'un de l'autre au moyen du chlorure de platine. La transformation s'opère très bien en traitant les sulfates à l'état solide par le chlorure d'ammonium à une température elevée. Si, par suite, les sulfates alcalins se trouvent dans une dissolution, il faut d'abord évaporer jusqu'à siccité pour obtenir les sulfates à l'état solide. On mélange dans un petit creuset de porcelaine les sulfates alcalins avec un poids un peu plus fort de chlorure d'ammonium pur, et on chauffe au-dessus d'une lampe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de sel ammoniacal. On doit se garder d'employer une chaleur assez forte pour que les chlorures produits puissent fondre, non seulement parce que, dans ce cas, une petite quantité de ces chlorures peut se volatiliser, mais aussi parce que le résidu ne peut pas bien se mélanger avec une nouvelle quantité de chlorure d'ammonium lorsqu'on l'agite avec une baguette. En effet, un seul traitement par le chlorure d'ammonium ne peut pas suffire pour transformer complétement les sulfates alcalins en chlorures. On doit les soumettre à plusiers reprises à l'action du chlorure d'ammonium, et répéter l'operation jusqu'à ce que, après un nouveau traitement par le chlorure d'ammonium, il ne se produise plus de perte de poids et jusqu'à ce que le poids des chlorures obtenus dans deux pesées consécûtives, reste le même. Il est plus facile d'empêcher avec certitude la fusion des chlorures en opérant dans un creuset de porcelaine qu'en opérant dans un creuset de platine: c'est pour cela que l'on doit toujours employer un creuset de porcelaine pour ces opérations. Un mélange de sulfate de potasse avec le sulfate de soude est du reste amené à fusion par le chlorure d'ammonium, plus facilement que chacun des deux sulfates lorsqu'ils sont seuls; en effet, le mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium est plus fusible que chacun des deux sulfates séparément. On doit par conséquent employer plus de précaution dans ce cas que lorsqu'on opére sur un mélange des deux sulfates alcalins dans lequel il n'entre qu'un seul des deux sulfates, mélangé avec une petite quantité de l'autre. Un mélange de sulfate alcalin et de chlorure alcalin fond aussi bien plus facilement que chacune des parties constituantes du mélange à l'état isolé. Si donc la masse contenue dans le creuset de porcelaine, s'est fondue dès le premier traitement par le chlorure d'ammonium, on doit, pour favoriser l'action du chlorure d'ammonium dans le second traitement, humecter la masse fondue avec quelques gouttes d'eau et mettre sur le mélange une couche de chlorure d'ammonium en poudre. On doit d'abord chauffer faiblement jusqu'à la volatilisation

Es scheint als ob die Ueberführung der schwefelsauren Salze in Chlormetalle trotz Rose's Empfehlung niemals ausgeführt worden sei, denn von keiner Seite wurde ein Einwand gegen die Sache erhoben oder darauf hingewiesen, dass die Ueberführung nur schwierig gelingt; es wurde vielmehr allgemein angenommen, dass die Methode gut sei.

Vor Kurzem hat nun Edward Nicholson*) einige Versuche über die Umwandlung von schwefelsaurem Natron in Chlornatrium durch Glühen mit Salmiak gemacht, welche ziemlich ungünstig ausfielen.

Die Versuche wurden mit Salzen ausgeführt, von deren Reinheit sich der Verfasser überzeugt hatte. Die Salze wurden bei allen Versuchen gemischt, die Mischung in Wasser gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Das Glühen wurde so rasch ausgeführt als es möglich war ohne in die Gefahr zu gerathen durch Decrepitation Verlust zu erleiden.

1) 0,0967 Grm. schwefelsauren Natrons und 0,2330 Grm. Chlorammonium wurden in angegebener Weise behandelt. Das Gewicht des Rückstandes hatte sich nur um 0,0001 Grm. geändert. Der Rückstand wurde in 5 CC. Wasser gelöst; man fand darin weniger als 0,0002 Grm. Chlor. Es hatte also eine Bildung von etwa 3 per Mille Chlornatrium stattgefunden.

2) 0,022 Grm. schwefelsaures Natron wurden zweimal mit je 0,010 Grm. Chlorammonium geglüht. Der Rückstand wurde in 2 CC. Wasser gelöst; 1 CC. wurde mit Chlorbaryum versetzt, es entstand dem Anscheine nach ein ebenso starker Niederschlag wie in einer reinen Lösung von schwefelsaurem Natron; 1 CC. wurde mit Silbernitratlösung versetzt, es entstand eine leichte Trübung, welche gleich der geschätzt wurde, die in 1 CC. einer Lösung von 0,03 Grm. NaCl in 1 Liter Wasser hervorgebracht wird. Danach hatte eine Bildung von etwa 30 per Mille Chlornatrium stattgefunden.

---

de l'eau. Par suite de la présence de l'eau que l'on a ajoutée pour humecter la masse, elle se soulève un peu par l'action de la chaleur, assez peu cependant pour que l'opération puisse être conduite avec exactitude et sans perte dans un petit creuset de porcelaine de dimension ordinaire. Après deux calcinations avec le chlorure d'ammonium, le résidu a perdu assez d'acide sulfurique pour qu'il ne puisse plus fondre facilement dans le creuset de porcelaine. A partir de ce moment, il n'est plus nécessaire d'humecter la masse avec de l'eau: en effet, elle se laisse très bien mélanger avec le chlorure d'ammonium."

*) Chem. News 26, 147.

3) 0,010 Grm. schwefelsaures Natron wurden zweimal mit Salmiak geglüht, das erste Mal mit 0,065 Grm., das zweite Mal mit 0,130 Grm. Im Rückstande wurden 0,0001 Grm. NaCl gefunden; also Bildung von 10 per Mille Chlornatrium.

4) 0,0324 Grm. schwefelsaures Natron wurden mit 0,0500 Grm. Chlornatrium und 0,0840 Grm. Chlorammonium geglüht. Der Gewichtsverlust nach dem Glühen betrug 0,0010 Grm. Da man sich auf die Richtigkeit dieser Zahl nicht sicher verlassen konnte, wegen der Schwierigkeit Chlornatrium in dem sehr feuchten Clima*) genau zu wägen, so wurde die Schwefelsäure in dem Rückstande und in 0,0324 Grm. des zum Versuch verwandten schwefelsauren Natrons bestimmt. Es ergaben sich folgende Resultate:

0,0324 Grm. NaO, SO_3 lieferten 0,0539 Grm. BaO, SO_3 entsprechend SO_3: 0,0185 Grm., berechnet 0,0182 Grm.

Aus dem Glührückstand wurden erhalten 0,0537 Grm. BaO, SO_3 entsprechend 0,0184 Grm. SO_3.

Der Verfasser zieht aus diesen Versuchen den Schluss, dass bei der nur sehr theilweisen Umwandlung von schwefelsaurem Salz in Chlormetall, welche er beobachtete, das Verfahren für analytische Zwecke durchaus unbrauchbar sei.

Nicholson hat allerdings die von Rose gegebenen Vorschriften über die Ausführung der Operation nicht befolgt, denn während Rose ein fünf- bis sechsmaliges Glühen mit Salmiak vorschreibt, so hat Nicholson nie mehr als zwei Glühungen vorgenommen, es ist deshalb nicht zu verwundern, dass ihm die vollständige Ueberführung des Sulfates in Chlormetall in keinem Falle gelungen ist.

Es geht aber aus des Verfassers Versuchen hervor, dass eine Umwandlung des Sulfates in Chlormetall bei jeder Operation nur in sehr beschränktem Maasse stattfindet und dass der Prozess bei weitem nicht so glatt verläuft als man bisher annahm**).

---

*) Die Versuche wurden in Vizagapatam in Indien gemacht.

**) Da die Rose'sche Methode der Ueberführung schwefelsaurer Alkalien in Chlormetalle durch Glühen mit Salmiak auch in der „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von R. Fresenius, 5. Aufl. pag. 440“, angeführt ist, so ist Herr Philipps gegenwärtig damit beschäftigt, diesen Gegenstand im hiesigen Laboratorium einer sorgfältigen Untersuchung zu unterwerfen, deren Ergebnisse er demnächst in dieser Zeitschrift mittheilen wird. (H. F.)

Zur Bestimmung des Kalkes. Der als oxalsaurer Kalk gefällte Kalk wird bekanntlich entweder nach dem Trocknen bei 100 °C. als solcher gewogen oder man führt ihn behufs der Gewichtsbestimmung über in kohlensauren Kalk (durch sorgfältiges, nicht zu starkes Erhitzen) oder in Aetzkalk (durch anhaltendes, heftiges Glühen über dem Gebläse) oder in schwefelsauren Kalk (durch Behandlung mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Ammon).

Sämmtliche Methoden, richtig ausgeführt, liefern befriedigende Resultate*), am empfehlenswerthesten dürfte es aber sein, den oxalsauren Kalk durch vorsichtiges Erhitzen in kohlensauren Kalk überzuführen und so zu wägen.

Die Ausführung dieser Operation erfordert nun allerdings grosse Aufmerksamkeit und wenn man auch, falls die Erhitzung etwas zu hoch getrieben oder zu lang fortgesetzt worden sein sollte, durch Befeuchten mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon und nochmaliges gelindes Erhitzen etwa gebildeten Aetzkalk wieder in kohlensauren Kalk überführen kann, so ist dies doch eine lästige Sache. J. R. M. Irby**) hat sich deshalb bemüht, die Temperatur, bei welcher der oxalsaure Kalk vollständig in kohlensauren Kalk übergeht, ohne dass jedoch letzterer Kohlensäure verliert, genau festzustellen und eine Einrichtung aufzufinden, welche es ermöglicht, die Operation in einfacher Weise gerade bei der richtigen Temperatur vorzunehmen, so dass besondere Sorgfalt nicht mehr nöthig ist.

Als Maass für die Temperatur wählte der Verfasser die Schmelzpunkte von Metallen. Er fand, dass chemisch reiner oxalsaurer Kalk längere Zeit auf eine Temperatur, die wenig höher ist als der Schmelzpunkt reinen Zinks, erhitzt vollständig in kohlensauren Kalk übergeführt wird. Der kohlensaure Kalk verliert nach Angabe des Verfassers keine Kohlensäure.

Auf Grund dieser Beobachtung hat Irby eine Vorrichtung angegeben, vermittelst welcher das Erhitzen des oxalsauren Kalkes auf die richtige Temperatur sehr leicht auszuführen ist.

In einen massiven gusseisernen Cylinder wird ein zur Aufnahme eines gewöhnlichen Tiegels geeignetes Loch gebohrt; die Wände des so gebildeten gusseisernen Tiegels müssen mindestens 1 — 1,5 Centimeter

---

*) Vergleiche die Versuche von A. Souchay, diese Zeitschrift **10**, 323 und die Bemerkungen dazu von R. Fresenius daselbst p. 326.

**) Aus Chem. News, vom Verfasser als Separatabzug eingesandt.

stark sein; bedeckt wird derselbe mit einem ebenfalls ziemlich dicken gusseisernen Deckel, in welchen zwei kleine Näpfchen eingebohrt sind. Der den oxalsauren Kalk enthaltende Platin- oder Porzellantiegel wird in den gusseisernen Tiegel auf eine kleine Porzellanplatte gestellt, der Deckel aufgelegt und in die Näpfchen je ein Stückchen reinen Zinks gelegt. Die ganze Vorrichtung wird nun über der Gaslampe so lange erhitzt, bis die beiden Zinkstückchen in den Höhlungen des Deckels völlig geschmolzen sind. Es ist zweckmässig, anfangs schwaches und allmählich stärkeres Feuer zu geben.

Bei Mengen von 1—1,5 Grm. oxalsauren Kalkes ist die Operation etwa in einer halben Stunde beendigt, bei grösseren Quantitäten muss man $^3/_4$ — 1 Stunde erhitzen. Natürlich muss man das Erhitzen so regeln, dass die Temperatur erst am Ende dieser Zeit zum Schmelzen des Zinkes auf dem Deckel ausreicht.

Die mitgetheilten Belege sind gut.

Angewandt	gefunden		berechnet	
$CaO, \bar{O}$	CaO, CO_2	entsprechend CaO	CaO, CO_2	entsprechend CaO.
1,0388 Grm.	0,7109 Grm.	38,32 %	0,7115 Grm.	38,36 %
1,5765 «	1,0792 «	38,33 «	1,0798 «	38,36 «

Ueber die Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes in Wasser hat C. Marignac*) sorgfältige Studien gemacht, deren Resultate er in einer ausführlichen Abhandlung mittheilt.

Zunächst gibt der Verfasser eine Uebersicht über die bisher bekannt gewordenen Bestimmungen der Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes, bezüglich deren wir auf die Originalabhandlung verweisen müssen. Es ergibt sich daraus, dass vielfach die verschiedenen Bestimmungen von einander abweichen und dass namentlich Poggiale, von welchem die neueste Arbeit über diesen Gegenstand herrührt, durchgängig etwas zu hohe Zahlen gefunden hat**).

---

*) Archives des sciences de la Bibliothèque universelle, octobre 1873; vom Verfasser eingesandt.

**) Dass Poggiale die Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes zu hoch gefunden hat, erklärt sich, nach des Verfassers Ansicht, leicht aus der Annahme, dass er es mit übersättigten Lösungen zu thun hatte. Es erwächst Poggiale daraus kein Vorwurf, denn die Uebersättigungserscheinungen waren zur Zeit seiner Untersuchungen (1843) noch nicht so genau bekannt wie jetzt.

Marignac beschreibt nun seine eigenen Versuche. Die Bestimmung der Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes bei gewöhnlicher Temperatur bietet keine Schwierigkeit. Es genügt, die Substanz — mag man nun fein gepulverten, natürlich vorkommenden, krystallisirten Gyps verwenden oder die äusserst feinen und dünnen Krystallblättchen von schwefelsaurem Kalk, welche man durch Fällen einer Chlorcalciumlösung mit Schwefelsäure erhält — hinreichend lange unter häufigem Umschütteln mit Wasser in Berührung zu lassen, um übereinstimmende und für beide Präparate gleiche Resultate zu erhalten. Gebrannten Gyps darf man zu diesen Versuchen durchaus nicht verwenden, weil derselbe die Bildung übersättigter Lösungen veranlasst.

Die Bestimmungen bei Temperaturen, welche sich von der der umgebenden Luft unterscheiden, bieten Schwierigkeiten dar, herrührend von der Bildung übersättigter Lösungen, welche sehr lange Zeit in ihrem übersättigten Zustande verharren, selbst wenn ein Ueberschuss von festem Salz vorhanden ist, falls derselbe sich nur auf dem Boden abgelagert findet. Man kann deshalb für diesen Zweck nur gefällten schwefelsauren Kalk verwenden, welcher sich nur sehr langsam absetzt. Gut ist es, einen ziemlich grossen Ueberschuss desselben anzuwenden, man vermeidet dann jede Uebersättigung, vorausgesetzt, dass man die Temperatur einige Stunden auf gleichem Stand erhält und von Zeit zu Zeit umschüttelt, um das Salz in der Flüssigkeit suspendirt zu erhalten. Man muss dann einen Theil der Flüssigkeit durch rasche Filtration von dem suspendirten schwefelsauren Kalk trennen. Es ist allerdings schwierig, während dieser Filtration eine kleine Temperaturveränderung zu vermeiden, aber der dadurch möglicherweise entstehende Fehler ist verschwindend gegenüber den Fehlern, welche durch Uebersättigung hervorgerufen werden können. Ausserdem hat man in der Flüssigkeit, wenn sie einmal filtrirt ist, eine Ausscheidung von schwefelsaurem Kalk durch Abkühlung nicht zu befürchten. Bestimmungen bei höheren Temperaturen müssen in einem verschlossenen Kolben oder in einem mit langem Kühlrohr versehenen Kolben ausgeführt werden, damit nicht in Folge von Verdampfung eine Uebersättigung entstehen kann.

Bei seinen in der beschriebenen Weise ausgeführten Bestimmungen hat der Verfasser gefunden, dass sich 1 Theil wasserfreien schwefelsauren Kalkes löst:

bei 0 °C. in 525 Theilen Wasser
« 18 °C. « 488 « «

bei	24 ° C.	in	479	Theilen Wasser
«	32 ° C.	«	470	« «
«	38 ° C.	«	466	« «
«	41 ° C.	«	468	« «
«	53 ° C.	«	474	« «
«	72 ° C.	«	495	« «
«	86 ° C.	«	528	« «
«	99 ° C.	«	571	« «

Berücksichtigt man, dass bei der geringen Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes das Gewicht des bei den Löslichkeitsbestimmungen erhaltenen Abdampfungsrückstandes ein so geringes ist, dass schon der unvermeidliche Wägefehler Schwankungen der Resultate von beinahe 1 Procent herbeiführen kann, so erkennt man, dass es dem Verfasser nicht möglich war, das zwischen 32 und 41 ° C. liegende Maximum der Löslichkeit zu bestimmen.

Marignac macht auch noch sehr interessante Mittheilungen über übersättigte Lösungen von schwefelsaurem Kalk, bezüglich deren wir jedoch auf die Originalabhandlung verweisen müssen.

Ueber das Verhalten der Ceritsalze zu Kieselflusssäure macht F. Stolba*) folgende Mittheilungen:

Versetzt man die Auflösung eines Cer-, Lanthan- oder Didymsalzes, welche nicht allzuviel freie Säure enthält, mit Kieselflusssäure, so entsteht bei einigen Salzen, z. B. den essigsauren, je nach der Concentration der Lösung eine scheinbar amorphe Fällung oder Trübung von Kieselfluormetall, bei anderen Salzen ist keine Veränderung zu bemerken. Fügt man jedoch nunmehr eine Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd hinzu, so entsteht auch in diesem Falle, selbst bei grosser Verdünnung, eine Fällung oder Trübung und setzt sich der Niederschlag in kurzer Zeit ab.

Das so erhaltene Kieselfluormetall ist in Wasser, Essig- und Kieselflusssäure sehr schwer löslich, dagegen wird es von den meisten Mineralsäuren leicht gelöst und erklärt sich aus diesem Umstande seine Ausscheidung leicht.

Man kann übrigens auch durch Zusatz von Kieselflusssäure und

*) Sitzungsberichte der kgl. böhm. Gesellsch. d. Wissenschaften; vom Verfasser mitgetheilt.

Alkohol zu den Lösungen der Ceritsalze das Kieselfluormetall abscheiden, da es in Alkohol unlöslich ist.

In wie ferne dieses Verhalten der Ceritsalze als Reaction verwerthet werden kann, und zur Unterscheidung von anderen Körpern dienlich wäre, wird das eingehende Studium der Kieselfluorverbindungen der Ceritmetalle zeigen, mit deren Darstellung der Verfasser beschäftigt ist.

Ueber die Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxydes in verschiedenen Salzlösungen hat H. C. Dibbits*) Untersuchungen angestellt. Der Verfasser hat gefunden, dass sich das schwefelsaure Bleioxyd ausser in den Lösungen verschiedener Ammoniaksalze auch in einer Lösung von essigsaurem Natron verhältnissmässig leicht auflöst. In Lösungen der essigsauren Salze von Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickeloxydul und Kupferoxyd löst sich, nach des Verfassers Angaben, das Bleisulfat ebenfalls, nicht aber in Lösungen von essigsaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd.

Blos für die Lösung von essigsaurem Natron findet sich in unserer Quelle eine Angabe über die Menge Bleisulfat, welche gelöst wird; in einer 41procentigen Lösung von essigsaurem Natron, welche ganz schwach mit Essigsäure angesäuert war, konnte Verfasser nämlich 11,20 % Bleisulfat lösen.

Zur Trennung von Blei und Wismuth. Aug. Vogel**) hat seine Erfahrungen über zwei Methoden zur Trennung von Blei und Wismuth mitgetheilt. Es sind dies:

1. Die Methode, welche sich darauf gründet, dass in einem Strome von Chlorgas sich Chlorwismuth bei niedrigerer Temperatur verflüchtigt als Chlorblei.

2. Die Methode, welche auf der Fällung des Bleies aus der salpetersauren Lösung durch überschüssige Schwefelsäure beruht.

Ich theile aus der Abhandlung Vogel's als beachtenswerth mit:

Zu 1. Es ist bekannt, dass zur erfolgreichen Ausführung der Trennung sorgfältige Ueberwachung des Erhitzens nöthig ist. Erhitzt man zu stark, so verflüchtigt sich auch Chlorblei, während bei zu niederer Temperatur leicht Wismuth im Rückstande bleibt. (Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur quantit. Anal. 5. Aufl. p. 505.) Der Verfasser hat nun die Tem-

*) Maandblad 3, 127 durch Chem. Centralbl. [3. F.] 5, 68.

**) Neues Repertorium f. Pharm. 22, 471 ff.

peraturen genau bestimmt, bei denen die genannten Chlormetalle flüchtig sind, und gefunden, dass Chlorwismuth bei 334° C. schmilzt und zu sublimiren beginnt, während Chlorblei bei 350° C. schmilzt und bei 400° C. sublimirt. — Es würde somit zweckmässig sein, die Erhitzung auf 360—370° C. (etwa mittelst eines der gebräuchlichen Thermoregulatoren) zu fixiren. (H. F.)

Zu 2. Gewöhnlich verfährt man bei Ausführung dieser Trennungsmethode derart, dass man die Flüssigkeit nach hinreichendem Schwefelsäurezusatze so lange abdampft, bis die überschüssig zugefügte Schwefelsäure anfängt sich zu verflüchtigen, erkalten lässt, mit Wasser verdünnt und rasch abfiltrirt. Es ist für das Gelingen der Operation wesentlich, dass beim Zufügen von Wasser noch genug Schwefelsäure vorhanden ist, weil sonst nicht alles Wismuth in Lösung geht. — Vogel hält es für nicht ganz leicht, diesen Punkt richtig zu treffen. Es ist ihm wiederholt vorgekommen, dass beim Abdampfen der Flüssigkeit bis zu dem Punkte, wo noch Schwefelsäuredämpfe sichtbar waren, die darauf folgende Behandlung mit Wasser bei weitem nicht die ganze Menge des schwefelsauren Wismuthoxydes entfernte. Er schlägt deshalb vor, die Flüssigkeit ganz bis zur Trockne abzurauchen, d. h. bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr bemerkbar sind, den trockenen Rückstand mit Schwefelsäure zu übergiessen, einige Stunden stehen zu lassen, unter Umrühren mit Wasser zu verdünnen und zu filtriren.

Die von H. Rose*) empfohlene Verfahrungsweise der Abscheidung des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd hat Verfasser nicht vergleichend geprüft.

Volumetrische Bestimmung des Wismuths. Buisson und Ferray**) schlagen eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Wismuthes vor, welche sich darauf gründet, dass das Wismuth aus essigsaurer Lösung vollständig als jodsaures Wismuthoxyd ausgefällt wird.

Das jodsaure Wismuthoxyd stellt ein weisses, wasserfreies Pulver von der Formel $BiO_3, 3\,JO_5$ dar, welches in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist. Freie Essigsäure namentlich löst keine Spur davon auf.

*) Poggend. Annal. **110**, 432 und R. Fresenius, Anleitung zur quantitat. chem. Analyse 5 Aufl. p. 499.

) Moniteur scientifique [3. ser.] **3, 900.

Die Verfasser geben an, dass sich ihre Methode bei allen Wismuthverbindungen anwenden lasse, sie haben sich derselben aber namentlich zur Bestimmung des Wismuthes im basisch salpetersauren Wismuthoxyd bedient, da dieses Präparat sehr stark verfälscht wird.

Da das basisch salpetersaure Wismuthoxyd des Handels häufig mit Wismuthoxychlorür gemengt ist, welches nicht denselben therapeutischen Werth besitzt, so war es von Wichtigkeit nur das basisch salpetersaure Wismuthoxyd in dem Präparat des Handels bestimmen zu können; es gelingt dies, wie die Verfasser gefunden haben, wenn man die Substanz in Essigsäure löst, wobei das in der Essigsäure unlösliche Oxychlorür zurückbleibt. Die essigsaure Lösung hat den Vortheil, dass man sie verdünnen kann, ohne eine theilweise Fällung des Wismuthes durch Wasser befürchten zu müssen.

Zur Prüfung eines basisch salpetersauren Wismuthoxydes geben die Verfasser folgende Vorschriften, aus denen wir ihr Verfahren am besten kennen lernen.

Man löst 0,5 Grm. des Salzes in einigen Tropfen Salpetersäure, verdünnt mit wenig Wasser, versetzt mit doppelt-kohlensaurem Natron bis zum Erscheinen eines geringen bleibenden Niederschlages. Der Niederschlag wird in einem hinreichenden Ueberschusse von Essigsäure aufgelöst, um eine spätere theilweise Fällung durch Wasser zu verhindern, die Flüssigkeit wird dann zum Sieden erhitzt und von etwa vorhandenem Eisen und Wismuthoxychlorür abfiltrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit 25 CC. Jodsäurelösung versetzt und durch Zufügen von Wasser auf 250 CC. gebracht, gut umgeschüttelt, einige Minuten stehen gelassen und durch ein trockenes Filter filtrirt.

Zu 100 CC. des klaren Filtrates setzt man verdünnte Schwefelsäure und eine hinreichende Menge Jodkalium, um die noch übrige Jodsäure zu zersetzen*) und das freigemachte Jod wieder aufzulösen. Wenn keine Flitterchen von Jod sichtbar werden, so ist Jodkalium genug vorhanden.

Zu der Flüssigkeit lässt man nun aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette so lange eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron zufliessen, bis die gelbe Farbe des Jods verschwindet**). Da man also

---

*) Die Zersetzung verläuft bekanntlich im Sinne folgender Gleichung:

$$JO_5 + 5\,KJ + 5\,SO_3 = 5\,(KO, SO_3) + 6\,J.$$

**) Nach Angabe der Verfasser ist es überflüssig, Amylum zuzusetzen, da in diesem Falle das Verschwinden der gelben Farbe viel feiner beobachtet werden könne, als das Verschwinden der blauen Farbe.

erfährt, wie viel Jodsäurelösung zur Ausfällung des Wismuthes verbraucht worden ist, so kann man die in der untersuchten Probe enthaltene Menge des letzteren leicht berechnen, wenn man den Titer der Jodsäurelösung kennt. Derselbe wird in folgender Weise festgestellt. Zunächst ermittelt man das Verhältniss zwischen der Jodsäurelösung und der Lösung von unterschwefligsaurem Natron, indem man eine abgemessene Menge Jodsäurelösung mit Schwefelsäure und Jodkalium in genügendem Ueberschuss versetzt und mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natron titrirt. Dann wägt man reines Wismuth ab, löst in Salpetersäure und verfährt mit dieser Lösung wie oben angegeben. Da man das Verhältniss zwischen Jodsäurelösung und unterschwefligsaurem Natron kennt, so erfährt man nun wieviel metallischem Wismuth eine bestimmte Menge Jodsäurelösung entspricht.

Die Verfasser ziehen es auch bei der Prüfung des basisch salpetersauren Wismuthoxydes vor, das Resultat in metallischem Wismuth auszudrücken, statt es als basisch salpetersaures Salz aufzuführen, weil die Zusammensetzung dieser Verbindung noch nicht hinreichend festgestellt ist. Aus ihren Untersuchungen schliessen die Verfasser, dass das basisch salpetersaure Wismuthoxyd 68,94 % Wismuth enthält.

Die zur Verwendung kommenden Reagentien müssen chlorfrei sein, da das Wismuthoxychlorür, welches sich dann bilden würde. wie oben bemerkt in Essigsäure unlöslich ist, so dass man einen Verlust erleiden würde.

Selbstverständlich darf das Jodkalium kein jodsaures Kali enthalten *).

Die Jodsäurelösung bereitet man durch Auflösen von 30 Grm. krystallisirter Jodsäure in einem Liter destillirten Wassers; dann bestimmt man den Titer mit reinem Wismuth wie oben angegeben.

Die zu verwendende Jodkaliumlösung ist eine gesättigte.

Der Lösung von unterschwefligsaurem Natron gibt man zweckmässig eine derartige Concentration, dass man zur Oxydation des durch 10 CC. Jodsäurelösung in Freiheit gesetzten Jodes 30—40 CC. braucht.

---

*) Man prüft das Jodkalium auf jodsaures Kali, indem man 1 Grm. des Salzes in 11 CC. Wasser löst, einige Tropfen reine Salzsäure zufügt und mit Chloroform schüttelt. Wird letzteres nicht oder nur sehr schwach rosa gefärbt, so ist das Jodkalium zur Verwendung geeignet.

Zur Nachweisung von Jodsäure oder zur Erkennung von Jodaten neben Jodüren empfiehlt E. Pollaci*) die Reduction der ersteren mittelst einer geringen Menge Phosphor und Nachweis des freigemachten Jods auf gewöhnliche Weise. Zur Reduction dient, nach dem Verfasser, am besten der fein zertheilte rothe Phosphor.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure. C. Gutkowsky**) hat die Verzögerung der Fällbarkeit des schwefelsauren Baryts in Gegenwart von Salpetersäure und salpetersaurem Ammon neuerdings untersucht***) und gefunden, dass eine Vermehrung der Salpetersäure mehr influirt, als die des Ammonsalzes. Belegzahlen sind nicht mitgetheilt.

Zur maassanalytischen Bestimmung der freien Flusssäure bedient sich P. Guyot†) derselben Methode, welche er zur Bestimmung des Fluors in löslichen Fluorverbindungen vorgeschlagen hat.††) Die Flusssäure wird vorher mit reinem kohlensaurem Kali genau neutralisirt. — Hat man einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali zugesetzt, so neutralisirt man diesen durch Salzsäure. Der Niederschlag von Kaliumeisenfluorid entsteht nämlich auch bei Gegenwart von Chlorkalium, salpetersaurem Kali und schwefelsaurem Kali. Zum Neutralisiren der Flusssäure ist das kohlensaure Kali dem kohlensauren Natron vorzuziehen, weil das Natriumeisenfluorid in Wasser ziemlich löslich ist und man Alkohol zusetzen müsste, um es abzuscheiden.

Zur Bestimmung des Fluors in Fluorverbindungen schlägt Archibald Liversidge†††) vor, die Substanz bei Gegenwart von Kieselsäure mit concentrirter Schwefelsäure zu zersetzen, das entstehende Kieselfluorgas in Ammoniakflüssigkeit zu leiten, nach Beendigung der Zersetzung die Menge der in die Ammoniakflüssigkeit übergeführten Kieselsäure zu bestimmen und daraus die Quantität des in der ursprünglichen Substanz enthaltenen Fluors zu berechnen.

---

*) Gaz. chimica ital. 1873 pag. 474 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 81.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5, 330.

***) Vergl. hierzu R. Fresenius, quantit. Analyse 6. Aufl. p. 151 ff. und diese Zeitschrift **9**, 52.

†) Compt. rend. **73**, 273.

††) Diese Zeitschrift **10**, 216.

†††) Chem. News **24**, 226.

Die Operation wird in einer Platinretorte vorgenommen; am Anfang soll auf dem Wasserbade, dann bei 160° C. erhitzt werden, schliesslich lässt man einen Luftstrom durch den Apparat gehen, um die letzten Spuren von Kieselfluorgas in die Ammoniakflüssigkeit zu bringen. Die Ammoniakflüssigkeit wird hierauf in einer Platinschale vorsichtig eingedampft, bis die anfangs gelatinöse Kieselsäure ganz gelöst ist; dann kann man durch Zufügen von Chlorkalium und Alkohol als Kieselfluorkalium fällen und bestimmen.

Analytische Belege hat der Verfasser nicht mitgetheilt; er bemerkt nur, dass die mit seiner Methode erhaltenen Resultate unter einander sehr gut übereinstimmen (die Differenzen waren selten grösser als 0,05 %).

Zur Bestimmung der Kieselsäure. Flight*) theilt seine Erfahrungen über die von N. Story-Maskelyne**) vorgeschlagene Destillationsmethode zur Bestimmung der Kieselsäure mit. Flight rühmt die Genauigkeit der Methode und hebt als besonderen Vorzug derselben hervor, dass sie selbst bei Verwendung sehr kleiner Mengen Substanz (0,2 Grm. und weniger) gute Resultate liefere.

Die Genauigkeit der Methode prüfte der Verfasser durch eine vergleichende Bestimmung der Kieselsäure im Diopsid nach der gewöhnlichen Methode und nach der Destillationsmethode.

Es wurde gefunden Kieselsäure in Procenten:

durch Schmelzen		durch Destillation
I.	II.	
53,51	53,54	53,46.

Chromsaures Kalk-Kali als Indicator bei der Mohr'schen Chlorbestimmungsmethode. Die maassanalytische Bestimmung von Chlor nach Mohr erfordert bekanntlich die Anwendung völlig chlorfreien neutralen chromsauren Kalis als Indicator.

Da man das Präparat im Handel selten rein beziehen kann und die Reinigung mit Silberlösung bei einem sehr verunreinigten Präparate wenig vortheilhaft ist, da ferner nicht unter allen Umständen chlorfreies kohlen-

*) Tageblatt der 46. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wiesbaden 1873 pag. 127.

**) Vergl. diese Zeitschrift 9, 380.

saures Kali zu Gebote steht, so versuchte F. Stolba*) das chromsaure Kalk-Kali zu gleichem Zwecke anzuwenden. Man kann sich diese Verbindung mit Leichtigkeit völlig chlorfrei darstellen und dieselbe ersetzt, jahrelanger Erfahrung des Verfassers zu Folge, das chromsaure Kali vollkommen. Zur Darstellung gibt der Verfasser folgende Vorschrift:

Doppeltchromsaures Kali, welches durch Umkrystallisiren völlig chlorfrei erhalten werden kann, wird in dem 8fachen Gewichte Wassers gelöst und zum Kochen erhitzt. Zu der heissen Lösung fügt man gut ausgewässertes und demnach chlorfreies Kalkhydrat so lange hinzu, bis die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen hat und zu Folge Kalküberschusses beim Anblasen Häutchen von kohlensaurem Kalk bildet. Man filtrirt die heisse Flüssigkeit ab und lässt dieselbe durch langsames Verdampfen concentriren, wobei sich der überschüssige Kalk als Carbonat ausscheidet, oder man kann in die heisse Flüssigkeit Kohlensäure einleiten, welche natürlich sorgfältig gewaschen werden muss, falls sie mittelst Salzsäure dargestellt worden.

Die decantirte Flüssigkeit ist zum Gebrauche fertig, da sie in angegebener Art bereitet, keine Spur Chlor enthält.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber eine eigenthümliche Reaction der Benzoë-, Salicyl- und Hippursäure. T. L. Phipson**) hat die Beobachtung gemacht, dass, wenn man Benzoësäure und Traubenzucker in dem Verhältniss von 1 : 3 Aeq. mischt, einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäurehydrat hinzu-

*) Sitzungsberichte der königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften; vom Verfasser eingesandt.

**) Chemical News Vol. 28 Nro. 711, pag. 13.

fügt und mässig erwärmt, die Mischung eine blutrothe Farbe annimmt. Nach einiger Zeit wird die Masse braun und zuletzt schwarz. Benzoësäure allein gibt diese Reaction nicht, Salicylsäure aber verhält sich bei gleicher Behandlung ähnlich. Hippursäure dagegen gibt unter gleichen Umständen zuerst eine braune Mischung, dann wird die Masse schwarz und entwickelt eine grosse Menge eines geruch- und farblosen Gases. Letzteres ist in Wasser und Kalilauge unlöslich, verbrennt mit blauer Flamme und wird vom Verfasser für Kohlenoxydgas gehalten.

Zur Ermittelung fremder Bitterstoffe im Biere. Die bekannte Methode von Dragendorff*) zur Auffindung der Alkaloide, sowie anderer giftiger Substanzen und Bitterstoffe, welche darin besteht, dass die zu untersuchende Flüssigkeit nach einander mit Petroleumäther, Benzin und Chloroform, sowohl in saurer als auch alkalischer Lösung, ausgeschüttelt wird, hat W. Kubicki**) auch zur Ermittelung fremder Bitterstoffe im Biere benutzt. Verfasser gibt dazu folgende Tabelle:

A. Ausschütteln aus saurer Lösung.

I. Rückstand vom Petroleumäther.

1. Krystallinisch, gelblich, schwer flüchtig. Die Lösung bleibt gelb, Cyankalium und Kalilauge färben blutroth. Färbt Baumwolle gelb.

Pikrinsäure.

2. Amorph, weiss, scharfschmeckend und hautröthend.

Capsicin.

II. Rückstand vom Benzin.

1. Krystallinisch:

a) Nicht bitter, durch Kalilauge purpurroth werdend.

Aloëtin.

b) Bitter, durch Kalilauge gelb und beim Erwärmen braun werdend.

Daphnin.

2. Amorph:

a) Schwefelsäure färbt rothbraun, Gerbsäure fällt.

Quassiin.

---

*) Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte von Dr. G. Dragendorff. St. Petersburg 1872.

**) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1873 Nro. 15, pag. 449.

b) Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, Geruch des Menyanthols mit Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung öliger Tropfen.

Menyanthin.

c) Schwefelsäure färbt blutroth, später braunroth, Salzsäure löst grünlich, nach Erwärmung braun, trübe und scheidet ölige Tropfen aus.

Cnicin.

d) Schwefelsäure löst braun, später violettblau, ebenso Molybdänschwefelsäure.

Absinthiin.

e) Schwefelsäure löst hochroth, Molybdänschwefelsäure schön kirschroth, Gerbsäure fällt gelbweiss.

Colocynthin.

f) Schwefelsäure färbt braun, Salzsäure löst grünlich, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit braun, trübe.

Erythrocentaurin (?).

g) Schwefelsäure färbt rein braun, Kalilauge färbt gelb, beim Erwärmen braun, Gerbsäure fällt nicht, Salpetersäure von 1,42 färbt roth.

Gentianbitter.

(Ausserdem eventuell ein Rest des Capsicins.)

III. Rückstand vom Chloroform.

1. Krystallinisch:

a) Reagirt nicht alkalisch, Schwefelsäure löst schön gelb; mit Salpeter gemengt, dann mit Schwefelsäure durchfeuchtet und endlich mit concentrirter Natronlauge versetzt, entsteht eine ziegelrothe Färbung.

Pikrotoxin.

b) Reagirt alkalisch.

Opium-Alkaloide.

2. Amorph.

a) Nicht bitter. Wird durch Kalilauge purpurroth.

Rest des Aloëtins.

b) Bitter. Kalilauge färbt gelb. Durch Auflösen in Benzin und Verdunsten krystallisirbar zu erhalten.

Rest des Daphnins.

c) In Aether unlöslich.

α. Schwefelsäure färbt rothbraun. Gerbsäure fällt.

Rest des Quassiins.

β. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt Geruch des Menyanthols unter Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung öliger Tropfen.

Grösserer Theil des Menyanthins.

γ. Schwefelsäure färbt blutroth, dann braunroth. Salzsäure löst grünlich, nach dem Erwärmen wird die Flüssigkeit braun, trübe und scheidet ölige Tropfen aus.

Rest des Cnicins.

d) Er ist in Aether löslich.

α. Schwefelsäure löst braun, später violettblau, ebenso Fröhde's Reagens.

Rest des Absynthiins.

β. Schwefelsäure löst hochroth, Fröhde's Reagens schön kirschroth, Gerbsäure fällt gelb-weiss.

Rest des Colocynthins.

γ. Schwefelsäure färbt braun, Salzsäure löst grünlich, nach dem Erwärmen wird die Flüssigkeit braun, trübe und scheidet ölige Tropfen aus.

Grösserer Theil des Erythrocentaurins (?).

B. Ausschütteln aus ammoniakalischer Lösung.

I. Rückstand der Benzinausschüttelung.

Er ist krystallinisch.

1. Er wirkt pupillenerweiternd.

a) Platinchlorid fällt die wässerige Lösung nicht. Die Lösung in Schwefelsäure riecht beim Erwärmen eigenthümlich.

Atropin.

b) Platinchlorid, in der gerade nöthigen Menge angewendet, fällt.

Hyoscyamin.

2. Er wirkt nicht pupillenerweiternd.

Die Lösung in Schwefelsäure wird mit Ceroxyd blau.

Strychnin.

II. Rückstand vom Chloroform.

1. Schwefelsäure löst in der Kälte farblos.

a) Die Lösung färbt sich beim Erwärmen wenig und wird, nachdem sie wieder erkaltet ist, durch Salpetersäure blauviolett. Eisenchlorid bläuet den Stoff. Molybdänschwefelsäure löst ihn sogleich violett.

Morphin.

b) Die Lösung wird in der Wärme blauviolett.

Papaverin.

2. Schwefelsäure löst graubraun und die Lösung wird beim Erhitzen blutroth.

Narceïn.

III. Rückstand vom Amylalkohol.

(Diese Ausschüttelung wird nur dann vorgenommen, wenn man Salicin vermuthet.)

Schwefelsäure löst sogleich rein roth. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Kalibichromat tritt der Geruch nach salicyliger Säure auf.

Salicin.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass viele von den untersuchten Stoffen durch verschiedene Extractionsmittel gewonnen werden können, da ihre Reaction ebenso im Verdunstungsrückstande der einen wie der anderen Ausschüttelung eintritt. Es ist möglich, dass nach wiederholten Benzinausschüttelungen die ganze Menge des zu untersuchenden Bitterstoffes in das Benzin übergeht und im Chloroform keine Reaction gibt, was für sehr kleine Mengen von Wichtigkeit wäre. Da jedoch die von dem Verfasser geprüften Quantitäten bei ihrer gewöhnlichen Anwendung nicht so gering zu sein brauchen und ausserdem wegen der Löslichkeit in Aether, die bei Benzinausschüttelungen nicht verwerthet werden kann, die Unterscheidung mancher von ihnen, besonders des Cnicins und Erythrocentaurins, im Chloroformrückstande viel leichter geschieht, so möge die wiederholte Ausschüttelung nur in solchen Fällen gemacht werden, in welchen aus der ersten Untersuchung sich schon eine Andeutung von Anwesenheit einer gewissen Verfälschung zeigt, die Menge aber des zur Verfälschung benutzten Stoffes zu gering ist, um deutliche Reactionen zu geben.

Ueber die Darstellung salzfreier Albuminlösungen. B. Aronstein*) hat die Angabe Graham's, dass das Albumin nach 3- bis 4-tägiger Diffusion durch vegetabilisches Pergament beim Verbrennen keine Spur Asche mehr hinterlasse, auf's Neue einer Prüfung unterworfen und gefunden, dass Graham's Angaben vollständig richtig sind. Zu diesen Diffusionsversuchen darf man jedoch nur sehr feines Pergamentpapier aus der Fabrik von de la Rue in London verwenden, da mit keinem deutschen Fabrikate das gewünschte Ziel zu erreichen war. Die vom Verf. erhaltenen höchst interessanten Resultate sind folgende:

1. Das Albumin ist ein vollkommen in Wasser löslicher Körper, zu dessen Auflösung in den thierischen Flüssigkeiten weder die löslichen noch die unlöslichen Salze derselben irgend etwas beitragen.

2. Das reine Albumin wird weder durch Siedhitze, noch durch Alkohol coagulirt; die durch diese Agentien bewirkte Gerinnung desselben ist durch den Salzgehalt seiner natürlichen Lösungen bedingt.

Ein ähnliches Verhalten gegen Alkohol zeigt die lösliche Modification der chemisch reinen Arabinsäure, welche bekanntlich in wässeriger Lösung auch nicht durch Alkohol gefällt wird, sich aber auf Zusatz weniger Tropfen einer Salzlösung sofort in Flocken ausscheidet. (N.)

3. Es existirt keine Verbindung des Albumins mit den unlöslichen Salzen der thierischen Körperflüssigkeiten, welcher diese Salze ihre Auflösung in den letzteren verdanken; vielmehr werden dieselben in Lösung erhalten durch Vermittelung einer im Blutserum sowohl als im Eiereiweiss enthaltenen organischen Substanz, welche nicht zu den Eiweisskörpern gehört.

4. Neben dem Albumin enthalten das Blutserum und das Eiereiweiss einen anderen wesentlich von demselben unterschiedenen, im Wasser unlöslichen, durch die krystalloiden Bestandtheile dieser Flüssigkeiten gelösten Eiweisskörper, — die fibrinoplastische Substanz oder das Paraglobulin.

5. Das reine Serumalbumin wird durch Aether gefällt, nicht aber das reine Eialbumin; bei Gegenwart von Salzen ist die Wirkung des Aethers die umgekehrte.

---

*) Archiv f. Physiologie. Bd. 8. p. 75.

Zur Nachweisung von Jodsäure oder zur Erkennung von Jodaten neben Jodüren empfiehlt E. Pollaci*) die Reduction der ersteren mittelst einer geringen Menge Phosphor und Nachweis des freigemachten Jods auf gewöhnliche Weise. Zur Reduction dient, nach dem Verfasser, am besten der fein zertheilte rothe Phosphor.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure. C. Gutkowsky**) hat die Verzögerung der Fällbarkeit des schwefelsauren Baryts in Gegenwart von Salpetersäure und salpetersaurem Ammon neuerdings untersucht***) und gefunden, dass eine Vermehrung der Salpetersäure mehr influirt, als die des Ammonsalzes. Belegzahlen sind nicht mitgetheilt.

Zur maassanalytischen Bestimmung der freien Flusssäure bedient sich P. Guyot†) derselben Methode, welche er zur Bestimmung des Fluors in löslichen Fluorverbindungen vorgeschlagen hat.††) Die Flusssäure wird vorher mit reinem kohlensaurem Kali genau neutralisirt. — Hat man einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali zugesetzt, so neutralisirt man diesen durch Salzsäure. Der Niederschlag von Kaliumeisenfluorid entsteht nämlich auch bei Gegenwart von Chlorkalium, salpetersaurem Kali und schwefelsaurem Kali. Zum Neutralisiren der Flusssäure ist das kohlensaure Kali dem kohlensauren Natron vorzuziehen, weil das Natriumeisenfluorid in Wasser ziemlich löslich ist und man Alkohol zusetzen müsste, um es abzuscheiden.

Zur Bestimmung des Fluors in Fluorverbindungen schlägt Archibald Liversidge†††) vor, die Substanz bei Gegenwart von Kieselsäure mit concentrirter Schwefelsäure zu zersetzen, das entstehende Kieselfluorgas in Ammoniakflüssigkeit zu leiten, nach Beendigung der Zersetzung die Menge der in die Ammoniakflüssigkeit übergeführten Kieselsäure zu bestimmen und daraus die Quantität des in der ursprünglichen Substanz enthaltenen Fluors zu berechnen.

---

*) Gaz. chimica ital. 1873 pag. 474 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 81.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5, 330.

***) Vergl. hierzu R. Fresenius, quantit. Analyse 6. Aufl. p. 151 ff. und diese Zeitschrift **9**, 52.

†) Compt. rend. **73**, 273.

††) Diese Zeitschrift **10**, 216.

†††) Chem. News **24**, 226.

Die Operation wird in einer Platinretorte vorgenommen; am Anfang soll auf dem Wasserbade, dann bei 160° C. erhitzt werden, schliesslich lässt man einen Luftstrom durch den Apparat gehen, um die letzten Spuren von Kieselfluorgas in die Ammoniakflüssigkeit zu bringen. Die Ammoniakflüssigkeit wird hierauf in einer Platinschale vorsichtig eingedampft, bis die anfangs gelatinöse Kieselsäure ganz gelöst ist, dann kann man durch Zufügen von Chlorkalium und Alkohol als Kieselfluorkalium fällen und bestimmen.

Analytische Belege hat der Verfasser nicht mitgetheilt; er bemerkt nur, dass die mit seiner Methode erhaltenen Resultate unter einander sehr gut übereinstimmen (die Differenzen waren selten grösser als 0,05 %).

Zur Bestimmung der Kieselsäure. Flight*) theilt seine Erfahrungen über die von N. Story-Maskelyne**) vorgeschlagene Destillationsmethode zur Bestimmung der Kieselsäure mit. Flight rühmt die Genauigkeit der Methode und hebt als besonderen Vorzug derselben hervor, dass sie selbst bei Verwendung sehr kleiner Mengen Substanz (0,2 Grm. und weniger) gute Resultate liefere.

Die Genauigkeit der Methode prüfte der Verfasser durch eine vergleichende Bestimmung der Kieselsäure im Diopsid nach der gewöhnlichen Methode und nach der Destillationsmethode.

Es wurde gefunden Kieselsäure in Procenten:

durch Schmelzen I.	durch Schmelzen II.	durch Destillation
53,51	53,54	53,46.

Chromsaures Kalk-Kali als Indicator bei der Mohr'schen Chlorbestimmungsmethode. Die maassanalytische Bestimmung von Chlor nach Mohr erfordert bekanntlich die Anwendung völlig chlorfreien neutralen chromsauren Kalis als Indicator.

Da man das Präparat im Handel selten rein beziehen kann und die Reinigung mit Silberlösung bei einem sehr verunreinigten Präparate wenig vortheilhaft ist, da ferner nicht unter allen Umständen chlorfreies kohlen-

*) Tageblatt der 46. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wiesbaden 1873 pag. 127.

**) Vergl. diese Zeitschrift 9, 380.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Directe Bestimmung der Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen durch eine Verbrennung. A. Mitscherlich*) ist es gelungen, eine Methode zu erfinden, die gestattet, ausser Kohlenstoff und Wasserstoff vorzüglich Sauerstoff, ferner Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor und wahrscheinlich auch Stickstoff durch eine Analyse direct und genau zu bestimmen. Zu diesem Zweck werden die Körper mit Quecksilberoxyd verbrannt. Unter der Temperatur, bei der Quecksilberoxyd zerlegt wird, entsteht hierbei Wasser, Kohlensäure und Quecksilber. Durch Wägen des Quecksilbers wird die Quantität Sauerstoff festgestellt, die zur Verbrennung gedient hat, und durch Abziehen derselben von der in der Kohlensäure und in dem Wasser vorhandenen wird die Sauerstoffmenge der verbrannten Substanz gefunden. Ist Chlor, Jod oder Brom vorhanden gewesen, so verbinden diese sich bei der Verbrennung mit dem frei werdenden Quecksilber und werden durch Wägung bestimmt. Schwefel und Phosphor werden in schwefel- und phosphorsaures Quecksilberoxyd übergeführt, aus dem die Menge derselben berechnet wird.

Das Verbrennungsrohr, welches meistens zu einer grösseren Zahl von Verbrennungen ausreicht, bleibt an beiden Seiten offen. Das Quecksilberoxyd ist zum Theil das chemisch reine, pulverförmige des Handels, zum Theil rothes Quecksilberoxyd in Stücken, welches leicht dadurch bereitet werden kann, dass man das pulverförmige mit conc. Salpetersäure versetzt und nachher von dieser durch Erhitzen wieder befreit.

Die Luft im Verbrennungsrohr, welche beim Erwärmen das metallische Quecksilber etwas oxydiren würde, wird durch Stickstoff ausgetrieben. Um diesen darzustellen und stets rein zu behalten, wird in einen fast ganz mit Luft gefüllten Glasgasometer Stickoxyd hineingelassen, bis ein schwacher Ueberschuss desselben vorhanden ist. Dieser letztere wird beim Gebrauch des Stickstoffs durch Chromsäure und Zinnchlorür wieder vollständig entfernt.

Als Verbrennungsöfen können die gewöhnlichen dienen. Die Wärme aber muss mehr von den Seiten hinzutreten, damit nicht an den zu stark erhitzten Stellen Quecksilberoxyd zerlegt wird, und damit stets die Färbung

---

*) Berichte d. deutsch. Chem. Gesellschaft Bd. 6 pag 1000. Vergleiche auch diese Zeitschrift Bd. 6 pag. 136 und Bd. 7 pag. 272.

des oberen Oxydes erkennen lässt, dass die Temperatur an keiner Stelle zu hoch ist.

Während die Absorptionsapparate für Kohlensäure und Wasser gewogen werden, wird das Quecksilberoxyd im Verbrennungsrohr bis zur dunkelbraunen Färbung in einem Strome von trockner Luft erhitzt und die Theile des Apparates, die feucht sein könnten, werden durch gelindes Erwärmen getrocknet. Nach dem Erkalten werden die zu untersuchenden Substanzen in das Quecksilberoxyd gebracht und mit diesem innig gemengt. Eine solche Mengung ist für den Verlauf der Untersuchung von vorzüglicher Bedeutung, weil, je inniger dieselbe stattgefunden hat, desto besser die Analyse von statten geht. Jetzt wird das Rohr mit reinem Stickstoff gefüllt und die Substanz nach Absperrung dieses Gases durch Erhitzen des Quecksilberoxyds bis beinahe zur schwärzlichen Färbung verbrannt.

Nach Beendigung der Verbrennung werden die Gasarten durch Stickstoff aus dem Rohr gedrängt, die Absorptionsgefässe für Wasser und Kohlensäure entfernt und das gebildete Quecksilber durch einen stärkeren Stickstoffstrom in ein gewogenes Rohr sublimirt und in diesem bestimmt.

Bei der Verbrennung von Nitroverbindungen entsteht Stickoxyd. Um die Mengen dieses Gases zu ermitteln, wird zwischen den Absorptionsapparat für Kohlensäure und den für Wasser ein gewogener Apparat mit Chromsäure und Zinnchlorür gebracht. Aus dem aufgenommenen Stickoxyd wird dann der Sauerstoff gefunden und in Rechnung gezogen.

Bei der Analyse von chlor-, brom- und jodhaltigen Körpern wird die Verbrennung in gleicher Weise ausgeführt. Nach Beendigung derselben sublimirt statt des Quecksilbers ein Gemenge der Quecksilberverbindungen der genannten Körper mit metallischem Quecksilber in das gewogene Rohr. In diesem Gemenge wird die Quantität des Chlors, Broms, Jods aus den Verbindungen mit Quecksilber, sowie die des zur Verbrennung gebrauchten Sauerstoffs aus dem gesammten Quecksilber bestimmt.

Bei schwefel- und phosphorhaltigen Körpern entsteht beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd Schwefel- und Phosphorsäure, welche nach der Verbrennung aus dem Quecksilberoxyd durch Kali ausgezogen werden. Die Bestimmung der Quantität dieser Metalloide in den Kalisalzen geschieht nach bekannten Methoden.

Nach dem angegebenen Verfahren sind von Mitscherlich aus den verschiedenen Gruppen der organischen Verbindungen eine grosse Anzahl Körper analysirt worden. Für alle hat sich dasselbe brauchbar

gezeigt. Die Genauigkeit und Sicherheit der Bestimmung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs stehen den gebräuchlichen Methoden in keiner Weise nach. Der Gesammtfehler einer Analyse darf $^1/_2$ % nicht übersteigen.

A. Mitscherlich stellt eine ausführliche Beschreibung seiner Methode, durch Zeichnungen erläutert und mit Beleganalysen ausgestattet, für die nächste Zeit in Aussicht.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Bestimmung des Zuckers nach Knapp's Methode.*) K. H. Mertens**) hat einen Uebelstand, welcher der Knapp'schen Zuckerbestimmung anhaftet, zu beseitigen versucht. Die Betupfung eines Schwefelammoniumpapiers setzt eisenfreie Materialien voraus, was oft schwer zu verwirklichen ist. Mertens schlägt daher eine Modification der Knapp'schen Methode vor, wobei zu überschüssiger, kochender, alkalischer Cyanquecksilberlösung eine bekannte Menge der Glycoselösung gesetzt wird. Man lässt nach geschehener Reduction erkalten, setzt Wasser bis zu einem bestimmten Volum hinzu und titrirt das darin enthaltene Cyankalium mit Silbernitratlösung. Die alkalische Cyanquecksilberlösung enthält aber auch schon Cyankalium, man titrirt daher dessen Menge in einem Theile der Lösung, wozu sie gekocht und zu einem bestimmten Volum verdünnt wird, und bringt die so gefundene Menge in Rechnung bei der Zuckerbestimmung. Nach Mertens soll die so modificirte Knapp'sche Methode dieselbe Genauigkeit wie das Fehling'sche Verfahren liefern.

Bestimmung des Zuckers mittelst Eisens. Auf die bekannte Thatsache, dass Zucker etc. eine Fällung des Eisenoxydes durch Ammon verhindert, hat E. Riffard***) eine neue Methode der Zuckerbestimmung begründet. Hierbei ist zunächst zu bemerken, dass es auf den Zustand des in der Lösung enthaltenen Eisenoxydes ankommt. Befindet sich dasselbe nämlich in dem noch wenig bekannten Zustande des modificirten Eisenoxyds, in den es übergeht, wenn man eine neutrale oder saure Lösung von Eisenchlorid längere Zeit auf 100 °C. erhitzt, so verlangen 100

*) Diese Zeitschr. Bd. 9 pag. 395.

**) Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft Bd. 6 pag. 440.

***) Pharm. Centralhalle 1874, pag. 1.

Mgrm. Eisen unter gleichen Umständen 2,587 Grm. Zucker. Wenn man daher einer solchen Eisenlösung auf 100 Mgrm. mehr als 2,587 Grm. Zucker hinzufügt, sie dann mit Ammon bis zur alkalischen Reaction versetzt, so erhält man nach energischem Schütteln eine vollkommen klare und beständige rothe Flüssigkeit. Setzt man dagegen der Lösung auf 100 Mgrm. Eisen nur 2,587 Grm. Zucker oder weniger zu und versetzt sie dann mit überschüssigem Ammon bis zur alkalischen Reaction, so wird die Flüssigkeit trübe und scheidet bald Eisenoxyd ab. Die lösliche Verbindung, welche man in dem ersteren Falle erhält, bleibt bei Gegenwart von Alkohol und Aether bestehen; in der Wärme aber oder durch Kalksalze wird sie zersetzt und durch überschüssige Ammonsalze niedergeschlagen. Indess haben die Versuche des Verfassers ergeben, dass der Fehler, welcher auf diese Weise durch das Vorhandensein von Chlorammonium in der Lösung bewirkt wird, vernachlässigt werden kann. — Bei der praktischen Ausführung löst man je nach dem Zustande der Eisenlösung 25,870 oder 37,100 Grm. des zu prüfenden Zuckers in Wasser, fügt einige Tropfen oxals. Ammon hinzu um den Kalk zu fällen, filtrirt und verdünnt auf 250 CC. Von dieser Lösung nimmt man 25 CC. und versetzt dieselben mit Eisenlösung bis zur Fällung. Erhält man aus zwei Proben bei Anwendung von n Mgrm. Eisen eine klare Lösung, bei Anwendung von n + 1 Mgrm. Eisen einen Niederschlag, so ist n die Zahl der in der Probe enthaltenen Zuckerprocente. — Die Einwirkung des Invertzuckers ist stärker als die des krystallisirten Zuckers. In der That reichen 0,357 Grm. Invertzucker aus, um 100 Mgrm. Eisen (im modificirten Zustande) in Lösung zu erhalten. Da nun verschiedene Zucker Invertzucker enthalten, welcher hiernach das Resultat beeinträchtigen kann, so vermeidet Verfasser diesen Fehler, indem er den zu prüfenden Zucker in der Kälte mit 85procentigem Alkohol schüttelt und filtrirt. Hierbei soll sich der Invertzucker und einige organische Substanzen allein lösen, während der andere Zucker ungelöst bleibt. (Letztere Annahme bedarf jedoch noch sehr der Bestätigung. N.)

Zur Weinanalyse. R. Ulbricht*) hat die bei der Weinanalyse gebräuchlichen analytischen Methoden einer Experimentalkritik unterworfen. Die sehr ausführliche, mit vielen Belegen ausgestattete Arbeit, welche sich auf die Bestimmungen des spec. Gewichtes, der Trockensub-

---

*) Annalen der Oenolog. Bd. 3, pag. 44—67, Bd. 4, pag. 1—56.

stanz, der Asche, des Alkohols, der Gesammtsäure, der Essigsäure, des Ammons, des Stickstoffs, der beim Pasteurisiren der Weine sich ausscheidenden stickstoffhaltigen Materien, der Gerbsäure und des Farbstoffs, der Kohlensäure, des Zuckers und des Weinsteins erstreckt, erlaubt nicht wohl einen Auszug und muss ich dieserhalb auf das Original verweisen.

Zur Albuminometrie und zur Kenntniss der Tanninverbindungen der Albuminate. Gestützt auf die von L. Girgensohn*) zuerst gefundene Thatsache, dass den gerbsauren Albuminaten durch Auskochen mit Alkohol sämmtliches Tannin wieder entzogen werden kann, empfiehlt derselbe zur quantitativen Bestimmung des Albumins die folgende Methode:

Von der Flüssigkeit, deren Albumingehalt bestimmt werden soll, versetzt man eine bestimmte Quantität mit der Hälfte ihres Volums einer circa 20procentigen Kochsalzlösung und fügt darauf soviel Tanninlösung hinzu, als zur vollständigen Fällung des Albumins erforderlich ist. Der Niederschlag wird dann auf ein gewogenes Filter gebracht, zur Entfernung der Salze so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis sich kein Kochsalz im Filtrat mehr findet und dann so lange mit kochendem Alkohol behandelt, bis in dem Filtrate sich kein Tannin mehr nachweisen lässt. Der Rückstand auf dem Filter wird getrocknet und gewogen, er gibt direct die in der bekannten Menge Flüssigkeit enthaltene Quantität Albumin. Für albuminhaltige Urine würde es sich empfehlen, vorher die Harnsäure, durch Ansäuern mit etwas Essigsäure und Stehenlassen in der Kälte, zu entfernen.

Der Verf. kommt schliesslich zu folgenden Resultaten: 1. Die Titrirmethode mit Tanninlösung ist der ungenauen Resultate wegen auf albuminhaltige Urine nicht anwendbar. 2. Aus eiweisshaltigen Harnen werden durch Tanninlösung sämmtliche Eiweisskörper gefällt, wenn das Fällungsmittel im geringen Ueberschuss vorhanden ist. 3. Aus diesem Niederschlage kann durch kochenden Alkohol sämmtliches Tannin entfernt werden. 4. Die im Urin von Nephritikern enthaltenen Eiweisskörper sind verschieden von denen, welche bei der sogen. accidentellen Albuminurie ausgeschieden werden und unterscheiden sich durch ihre Tanninverbin-

*) Aus Deutsches Archiv für Klin. Med. Bd. 11 Heft 6. Auch Neues Repertor. f. Pharm. Bd. 22 p. 557.

dungen, welche bei den ersteren circa 37 %, bei letzteren dagegen nur circa 28 % Tannin enthalten. 5. Die im Blutserum, Eieralbumin und wahrscheinlich auch in pathologischen Exsudaten vorkommenden Eiweisskörper zeigen gegen Tannin ein gleiches Verhalten wie die Eiweisskörper des Harns von Nephritikern. 6. Die Fällung eiweisshaltiger Flüssigkeiten mit Tannin nach der oben angeführten Methode gibt für die quantitative Albuminbestimmung eben so genaue Resultate, wie die Methode der Alkoholfällung.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Zur Bestimmung der Alkalien in Fluss- oder Brunnenwassern empfiehlt F. Stolba*) folgende expedite Methode, die für viele Fälle hinreichend genaue Resultate liefern dürfte.

Ein bedeutendes Wasserquantum wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Kieselflusssäure und starkem Weingeist behandelt und die gebildeten Kieselfluoralkalien gesammelt und ausgewaschen. Man löst dann auf dem Filter in siedendem Wasser und verwendet einen gemessenen Antheil des erkalteten Filtrates zur Titrirung mittelst Natronlauge,**) den Rest verdampft man mit saurer Platinchloridlösung zur Trockne, sammelt das gebildete Kaliumplatinchlorid auf einem Filter, wäscht mit Alkohol aus, löst in heissem Wasser, filtrirt, dampft ein und wägt das scharf getrocknete Kaliumplatinchlorid als solches. Aus der

*) Sitzungsbericht der königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften vom 7. Nov. 1873, vom Verfasser eingesandt.

**) Vergl. diese Zeitschrift 2, 396.

II. Rückstand vom Chloroform.

1. Schwefelsäure löst in der Kälte farblos.

a) Die Lösung färbt sich beim Erwärmen wenig und wird, nachdem sie wieder erkaltet ist, durch Salpetersäure blauviolett. Eisenchlorid bläuet den Stoff. Molybdänschwefelsäure löst ihn sogleich violett.

Morphin.

b) Die Lösung wird in der Wärme blauviolett.

Papaverin.

2. Schwefelsäure löst graubraun und die Lösung wird beim Erhitzen blutroth.

Narceïn.

III. Rückstand vom Amylalkohol.

(Diese Ausschüttelung wird nur dann vorgenommen, wenn man Salicin vermuthet.)

Schwefelsäure löst sogleich rein roth. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Kalibichromat tritt der Geruch nach salicyliger Säure auf.

Salicin.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass viele von den untersuchten Stoffen durch verschiedene Extractionsmittel gewonnen werden können, da ihre Reaction ebenso im Verdunstungsrückstande der einen wie der anderen Ausschüttelung eintritt. Es ist möglich, dass nach wiederholten Benzinausschüttelungen die ganze Menge des zu untersuchenden Bitterstoffes in das Benzin übergeht und im Chloroform keine Reaction gibt, was für sehr kleine Mengen von Wichtigkeit wäre. Da jedoch die von dem Verfasser geprüften Quantitäten bei ihrer gewöhnlichen Anwendung nicht so gering zu sein brauchen und ausserdem wegen der Löslichkeit in Aether, die bei Benzinausschüttelungen nicht verwerthet werden kann, die Unterscheidung mancher von ihnen, besonders des Cnicins und Erythrocentaurins, im Chloroformrückstande viel leichter geschieht, so möge die wiederholte Ausschüttelung nur in solchen Fällen gemacht werden, in welchen aus der ersten Untersuchung sich schon eine Andeutung von Anwesenheit einer gewissen Verfälschung zeigt, die Menge aber des zur Verfälschung benutzten Stoffes zu gering ist, um deutliche Reactionen zu geben.

Ueber die Darstellung salzfreier Albuminlösungen. B. Aronstein*) hat die Angabe Graham's, dass das Albumin nach 3- bis 4-tägiger Diffusion durch vegetabilisches Pergament beim Verbrennen keine Spur Asche mehr hinterlasse, auf's Neue einer Prüfung unterworfen und gefunden, dass Graham's Angaben vollständig richtig sind. Zu diesen Diffusionsversuchen darf man jedoch nur sehr feines Pergamentpapier aus der Fabrik von de la Rue in London verwenden, da mit keinem deutschen Fabrikate das gewünschte Ziel zu erreichen war. Die vom Verf. erhaltenen höchst interessanten Resultate sind folgende:

1. Das Albumin ist ein vollkommen in Wasser löslicher Körper, zu dessen Auflösung in den thierischen Flüssigkeiten weder die löslichen noch die unlöslichen Salze derselben irgend etwas beitragen.

2. Das reine Albumin wird weder durch Siedhitze, noch durch Alkohol coagulirt; die durch diese Agentien bewirkte Gerinnung desselben ist durch den Salzgehalt seiner natürlichen Lösungen bedingt.

Ein ähnliches Verhalten gegen Alkohol zeigt die lösliche Modification der chemisch reinen Arabinsäure, welche bekanntlich in wässeriger Lösung auch nicht durch Alkohol gefällt wird, sich aber auf Zusatz weniger Tropfen einer Salzlösung sofort in Flocken ausscheidet. (N.)

3. Es existirt keine Verbindung des Albumins mit den unlöslichen Salzen der thierischen Körperflüssigkeiten, welcher diese Salze ihre Auflösung in den letzteren verdanken; vielmehr werden dieselben in Lösung erhalten durch Vermittelung einer im Blutserum sowohl als im Eiereiweiss enthaltenen organischen Substanz, welche nicht zu den Eiweisskörpern gehört.

4. Neben dem Albumin enthalten das Blutserum und das Eiereiweiss einen anderen wesentlich von demselben unterschiedenen, im Wasser unlöslichen, durch die krystalloiden Bestandtheile dieser Flüssigkeiten gelösten Eiweisskörper, — die fibrinoplastische Substanz oder das Paraglobulin.

5. Das reine Serumalbumin wird durch Aether gefällt, nicht aber das reine Eialbumin; bei Gegenwart von Salzen ist die Wirkung des Aethers die umgekehrte.

---

*) Archiv f. Physiologie. Bd. 8. p. 75.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Directe Bestimmung der Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen durch eine Verbrennung. A. Mitscherlich*) ist es gelungen, eine Methode zu erfinden, die gestattet, ausser Kohlenstoff und Wasserstoff vorzüglich Sauerstoff, ferner Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor und wahrscheinlich auch Stickstoff durch eine Analyse direct und genau zu bestimmen. Zu diesem Zweck werden die Körper mit Quecksilberoxyd verbrannt. Unter der Temperatur, bei der Quecksilberoxyd zerlegt wird, entsteht hierbei Wasser, Kohlensäure und Quecksilber. Durch Wägen des Quecksilbers wird die Quantität Sauerstoff festgestellt, die zur Verbrennung gedient hat, und durch Abziehen derselben von der in der Kohlensäure und in dem Wasser vorhandenen wird die Sauerstoffmenge der verbrannten Substanz gefunden. Ist Chlor, Jod oder Brom vorhanden gewesen, so verbinden diese sich bei der Verbrennung mit dem frei werdenden Quecksilber und werden durch Wägung bestimmt. Schwefel und Phosphor werden in schwefel- und phosphorsaures Quecksilberoxyd übergeführt, aus dem die Menge derselben berechnet wird.

Das Verbrennungsrohr, welches meistens zu einer grösseren Zahl von Verbrennungen ausreicht, bleibt an beiden Seiten offen. Das Quecksilberoxyd ist zum Theil das chemisch reine, pulverförmige des Handels, zum Theil rothes Quecksilberoxyd in Stücken, welches leicht dadurch bereitet werden kann, dass man das pulverförmige mit conc. Salpetersäure versetzt und nachher von dieser durch Erhitzen wieder befreit.

Die Luft im Verbrennungsrohr, welche beim Erwärmen das metallische Quecksilber etwas oxydiren würde, wird durch Stickstoff ausgetrieben. Um diesen darzustellen und stets rein zu behalten, wird in einen fast ganz mit Luft gefüllten Glasgasometer Stickoxyd hineingelassen, bis ein schwacher Ueberschuss desselben vorhanden ist. Dieser letztere wird beim Gebrauch des Stickstoffs durch Chromsäure und Zinnchlorür wieder vollständig entfernt.

Als Verbrennungsöfen können die gewöhnlichen dienen. Die Wärme aber muss mehr von den Seiten hinzutreten, damit nicht an den zu stark erhitzten Stellen Quecksilberoxyd zerlegt wird, und damit stets die Färbung

*) Berichte d. deutsch. Chem. Gesellschaft Bd. 6 pag 1000. Vergleiche auch diese Zeitschrift Bd. 6 pag. 136 und Bd. 7 pag. 272.

des oberen Oxydes erkennen lässt, dass die Temperatur an keiner Stelle zu hoch ist.

Während die Absorptionsapparate für Kohlensäure und Wasser gewogen werden, wird das Quecksilberoxyd im Verbrennungsrohr bis zur dunkelbraunen Färbung in einem Strome von trockner Luft erhitzt und die Theile des Apparates, die feucht sein könnten, werden durch gelindes Erwärmen getrocknet. Nach dem Erkalten werden die zu untersuchenden Substanzen in das Quecksilberoxyd gebracht und mit diesem innig gemengt. Eine solche Mengung ist für den Verlauf der Untersuchung von vorzüglicher Bedeutung, weil, je inniger dieselbe stattgefunden hat, desto besser die Analyse von statten geht. Jetzt wird das Rohr mit reinem Stickstoff gefüllt und die Substanz nach Absperrung dieses Gases durch Erhitzen des Quecksilberoxyds bis beinahe zur schwärzlichen Färbung verbrannt.

Nach Beendigung der Verbrennung werden die Gasarten durch Stickstoff aus dem Rohr gedrängt, die Absorptionsgefässe für Wasser und Kohlensäure entfernt und das gebildete Quecksilber durch einen stärkeren Stickstoffstrom in ein gewogenes Rohr sublimirt und in diesem bestimmt.

Bei der Verbrennung von Nitroverbindungen entsteht Stickoxyd. Um die Mengen dieses Gases zu ermitteln, wird zwischen den Absorptionsapparat für Kohlensäure und den für Wasser ein gewogener Apparat mit Chromsäure und Zinnchlorür gebracht. Aus dem aufgenommenen Stickoxyd wird dann der Sauerstoff gefunden und in Rechnung gezogen.

Bei der Analyse von chlor-, brom- und jodhaltigen Körpern wird die Verbrennung in gleicher Weise ausgeführt. Nach Beendigung derselben sublimirt statt des Quecksilbers ein Gemenge der Quecksilberverbindungen der genannten Körper mit metallischem Quecksilber in das gewogene Rohr. In diesem Gemenge wird die Quantität des Chlors, Broms, Jods aus den Verbindungen mit Quecksilber, sowie die des zur Verbrennung gebrauchten Sauerstoffs aus dem gesammten Quecksilber bestimmt.

Bei schwefel- und phosphorhaltigen Körpern entsteht beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd Schwefel- und Phosphorsäure, welche nach der Verbrennung aus dem Quecksilberoxyd durch Kali ausgezogen werden. Die Bestimmung der Quantität dieser Metalloide in den Kalisalzen geschieht nach bekannten Methoden.

Nach dem angegebenen Verfahren sind von Mitscherlich aus den verschiedenen Gruppen der organischen Verbindungen eine grosse Anzahl Körper analysirt worden. Für alle hat sich dasselbe brauchbar

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Directe Bestimmung der Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen durch eine Verbrennung. A. Mitscherlich*) ist es gelungen, eine Methode zu erfinden, die gestattet, ausser Kohlenstoff und Wasserstoff vorzüglich Sauerstoff, ferner Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor und wahrscheinlich auch Stickstoff durch eine Analyse direct und genau zu bestimmen. Zu diesem Zweck werden die Körper mit Quecksilberoxyd verbrannt. Unter der Temperatur, bei der Quecksilberoxyd zerlegt wird, entsteht hierbei Wasser, Kohlensäure und Quecksilber. Durch Wägen des Quecksilbers wird die Quantität Sauerstoff festgestellt, die zur Verbrennung gedient hat, und durch Abziehen derselben von der in der Kohlensäure und in dem Wasser vorhandenen wird die Sauerstoffmenge der verbrannten Substanz gefunden. Ist Chlor, Jod oder Brom vorhanden gewesen, so verbinden diese sich bei der Verbrennung mit dem frei werdenden Quecksilber und werden durch Wägung bestimmt. Schwefel und Phosphor werden in schwefel- und phosphorsaures Quecksilberoxyd übergeführt, aus dem die Menge derselben berechnet wird.

Das Verbrennungsrohr, welches meistens zu einer grösseren Zahl von Verbrennungen ausreicht, bleibt an beiden Seiten offen. Das Quecksilberoxyd ist zum Theil das chemisch reine, pulverförmige des Handels, zum Theil rothes Quecksilberoxyd in Stücken, welches leicht dadurch bereitet werden kann, dass man das pulverförmige mit conc. Salpetersäure versetzt und nachher von dieser durch Erhitzen wieder befreit.

Die Luft im Verbrennungsrohr, welche beim Erwärmen das metallische Quecksilber etwas oxydiren würde, wird durch Stickstoff ausgetrieben. Um diesen darzustellen und stets rein zu behalten, wird in einen fast ganz mit Luft gefüllten Glasgasometer Stickoxyd hineingelassen, bis ein schwacher Ueberschuss desselben vorhanden ist. Dieser letztere wird beim Gebrauch des Stickstoffs durch Chromsäure und Zinnchlorür wieder vollständig entfernt.

Als Verbrennungsöfen können die gewöhnlichen dienen. Die Wärme aber muss mehr von den Seiten hinzutreten, damit nicht an den zu stark erhitzten Stellen Quecksilberoxyd zerlegt wird, und damit stets die Färbung

---

*) Berichte d. deutsch. Chem. Gesellschaft Bd. 6 pag 1000. Vergleiche auch diese Zeitschrift Bd. 6 pag. 136 und Bd. 7 pag. 272.

des oberen Oxydes erkennen lässt, dass die Temperatur an keiner Stelle zu hoch ist.

Während die Absorptionsapparate für Kohlensäure und Wasser gewogen werden, wird das Quecksilberoxyd im Verbrennungsrohr bis zur dunkelbraunen Färbung in einem Strome von trockner Luft erhitzt und die Theile des Apparates, die feucht sein könnten, werden durch gelindes Erwärmen getrocknet. Nach dem Erkalten werden die zu untersuchenden Substanzen in das Quecksilberoxyd gebracht und mit diesem innig gemengt. Eine solche Mengung ist für den Verlauf der Untersuchung von vorzüglicher Bedeutung, weil, je inniger dieselbe stattgefunden hat, desto besser die Analyse von statten geht. Jetzt wird das Rohr mit reinem Stickstoff gefüllt und die Substanz nach Absperrung dieses Gases durch Erhitzen des Quecksilberoxyds bis beinahe zur schwärzlichen Färbung verbrannt.

Nach Beendigung der Verbrennung werden die Gasarten durch Stickstoff aus dem Rohr gedrängt, die Absorptionsgefässe für Wasser und Kohlensäure entfernt und das gebildete Quecksilber durch einen stärkeren Stickstoffstrom in ein gewogenes Rohr sublimirt und in diesem bestimmt.

Bei der Verbrennung von Nitroverbindungen entsteht Stickoxyd. Um die Mengen dieses Gases zu ermitteln, wird zwischen den Absorptionsapparat für Kohlensäure und den für Wasser ein gewogener Apparat mit Chromsäure und Zinnchlorür gebracht. Aus dem aufgenommenen Stickoxyd wird dann der Sauerstoff gefunden und in Rechnung gezogen.

Bei der Analyse von chlor-, brom- und jodhaltigen Körpern wird die Verbrennung in gleicher Weise ausgeführt. Nach Beendigung derselben sublimirt statt des Quecksilbers ein Gemenge der Quecksilberverbindungen der genannten Körper mit metallischem Quecksilber in das gewogene Rohr. In diesem Gemenge wird die Quantität des Chlors, Broms, Jods aus den Verbindungen mit Quecksilber, sowie die des zur Verbrennung gebrauchten Sauerstoffs aus dem gesammten Quecksilber bestimmt.

Bei schwefel- und phosphorhaltigen Körpern entsteht beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd Schwefel- und Phosphorsäure, welche nach der Verbrennung aus dem Quecksilberoxyd durch Kali ausgezogen werden. Die Bestimmung der Quantität dieser Metalloide in den Kalisalzen geschieht nach bekannten Methoden.

Nach dem angegebenen Verfahren sind von Mitscherlich aus den verschiedenen Gruppen der organischen Verbindungen eine grosse Anzahl Körper analysirt worden. Für alle hat sich dasselbe brauchbar

gezeigt. Die Genauigkeit und Sicherheit der Bestimmung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs stehen den gebräuchlichen Methoden in keiner Weise nach. Der Gesammtfehler einer Analyse darf $^1/_2$ % nicht übersteigen.

A. Mitscherlich stellt eine ausführliche Beschreibung seiner Methode, durch Zeichnungen erläutert und mit Beleganalysen ausgestattet, für die nächste Zeit in Aussicht.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Bestimmung des Zuckers nach Knapp's Methode.*) K. H. Mertens**) hat einen Uebelstand, welcher der Knapp'schen Zuckerbestimmung anhaftet, zu beseitigen versucht. Die Betupfung eines Schwefelammoniumpapiers setzt eisenfreie Materialien voraus, was oft schwer zu verwirklichen ist. Mertens schlägt daher eine Modification der Knapp'schen Methode vor, wobei zu überschüssiger, kochender, alkalischer Cyanquecksilberlösung eine bekannte Menge der Glycoselösung gesetzt wird. Man lässt nach geschehener Reduction erkalten, setzt Wasser bis zu einem bestimmten Volum hinzu und titrirt das darin enthaltene Cyankalium mit Silbernitratlösung. Die alkalische Cyanquecksilberlösung enthält aber auch schon Cyankalium, man titrirt daher dessen Menge in einem Theile der Lösung, wozu sie gekocht und zu einem bestimmten Volum verdünnt wird, und bringt die so gefundene Menge in Rechnung bei der Zuckerbestimmung. Nach Mertens soll die so modificirte Knapp'sche Methode dieselbe Genauigkeit wie das Fehling'sche Verfahren liefern.

Bestimmung des Zuckers mittelst Eisens. Auf die bekannte Thatsache, dass Zucker etc. eine Fällung des Eisenoxydes durch Ammon verhindert, hat E. Riffard***) eine neue Methode der Zuckerbestimmung begründet. Hierbei ist zunächst zu bemerken, dass es auf den Zustand des in der Lösung enthaltenen Eisenoxydes ankommt. Befindet sich dasselbe nämlich in dem noch wenig bekannten Zustande des modificirten Eisenoxyds, in den es übergeht, wenn man eine neutrale oder saure Lösung von Eisenchlorid längere Zeit auf 100 °C. erhitzt, so verlangen 100

*) Diese Zeitschr. Bd. 9 pag. 395.

**) Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft Bd. 6 pag. 440.

***) Pharm. Centralhalle 1874, pag. 1.

Mgrm. Eisen unter gleichen Umständen 2,587 Grm. Zucker. Wenn man daher einer solchen Eisenlösung auf 100 Mgrm. mehr als 2,587 Grm. Zucker hinzufügt, sie dann mit Ammon bis zur alkalischen Reaction versetzt, so erhält man nach energischem Schütteln eine vollkommen klare und beständige rothe Flüssigkeit. Setzt man dagegen der Lösung auf 100 Mgrm. Eisen nur 2,587 Grm. Zucker oder weniger zu und versetzt sie dann mit überschüssigem Ammon bis zur alkalischen Reaction, so wird die Flüssigkeit trübe und scheidet bald Eisenoxyd ab. Die lösliche Verbindung, welche man in dem ersteren Falle erhält, bleibt bei Gegenwart von Alkohol und Aether bestehen; in der Wärme aber oder durch Kalksalze wird sie zersetzt und durch überschüssige Ammonsalze niedergeschlagen. Indess haben die Versuche des Verfassers ergeben, dass der Fehler, welcher auf diese Weise durch das Vorhandensein von Chlorammonium in der Lösung bewirkt wird, vernachlässigt werden kann. — Bei der praktischen Ausführung löst man je nach dem Zustande der Eisenlösung 25,870 oder 37,100 Grm. des zu prüfenden Zuckers in Wasser, fügt einige Tropfen oxals. Ammon hinzu um den Kalk zu fällen, filtrirt und verdünnt auf 250 CC. Von dieser Lösung nimmt man 25 CC. und versetzt dieselben mit Eisenlösung bis zur Fällung. Erhält man aus zwei Proben bei Anwendung von n Mgrm. Eisen eine klare Lösung, bei Anwendung von n + 1 Mgrm. Eisen einen Niederschlag, so ist n die Zahl der in der Probe enthaltenen Zuckerprocente. — Die Einwirkung des Invertzuckers ist stärker als die des krystallisirten Zuckers. In der That reichen 0,357 Grm. Invertzucker aus, um 100 Mgrm. Eisen (im modificirten Zustande) in Lösung zu erhalten. Da nun verschiedene Zucker Invertzucker enthalten, welcher hiernach das Resultat beeinträchtigen kann, so vermeidet Verfasser diesen Fehler, indem er den zu prüfenden Zucker in der Kälte mit 85procentigem Alkohol schüttelt und filtrirt. Hierbei soll sich der Invertzucker und einige organische Substanzen allein lösen, während der andere Zucker ungelöst bleibt. (Letztere Annahme bedarf jedoch noch sehr der Bestätigung. N.)

Zur Weinanalyse. R. Ulbricht*) hat die bei der Weinanalyse gebräuchlichen analytischen Methoden einer Experimentalkritik unterworfen. Die sehr ausführliche, mit vielen Belegen ausgestattete Arbeit, welche sich auf die Bestimmungen des spec. Gewichtes, der Trockensub-

*) Annalen der Oenolog. Bd. 3, pag. 44—67, Bd. 4, pag. 1—56.

stanz, der Asche, des Alkohols, der Gesammtsäure, der Essigsäure, des Ammons, des Stickstoffs, der beim Pasteurisiren der Weine sich ausscheidenden stickstoffhaltigen Materien, der Gerbsäure und des Farbstoffs, der Kohlensäure, des Zuckers und des Weinsteins erstreckt, erlaubt nicht wohl einen Auszug und muss ich dieserhalb auf das Original verweisen.

Zur Albuminometrie und zur Kenntniss der Tanninverbindungen der Albuminate. Gestützt auf die von L. Girgensohn*) zuerst gefundene Thatsache, dass den gerbsauren Albuminaten durch Auskochen mit Alkohol sämmtliches Tannin wieder entzogen werden kann, empfiehlt derselbe zur quantitativen Bestimmung des Albumins die folgende Methode:

Von der Flüssigkeit, deren Albumingehalt bestimmt werden soll, versetzt man eine bestimmte Quantität mit der Hälfte ihres Volums einer circa 20procentigen Kochsalzlösung und fügt darauf soviel Tanninlösung hinzu, als zur vollständigen Fällung des Albumins erforderlich ist. Der Niederschlag wird dann auf ein gewogenes Filter gebracht, zur Entfernung der Salze so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis sich kein Kochsalz im Filtrat mehr findet und dann so lange mit kochendem Alkohol behandelt, bis in dem Filtrate sich kein Tannin mehr nachweisen lässt. Der Rückstand auf dem Filter wird getrocknet und gewogen, er gibt direct die in der bekannten Menge Flüssigkeit enthaltene Quantität Albumin. Für albuminhaltige Urine würde es sich empfehlen, vorher die Harnsäure, durch Ansäuern mit etwas Essigsäure und Stehenlassen in der Kälte, zu entfernen.

Der Verf. kommt schliesslich zu folgenden Resultaten: 1. Die Titrirmethode mit Tanninlösung ist der ungenauen Resultate wegen auf albuminhaltige Urine nicht anwendbar. 2. Aus eiweisshaltigen Harnen werden durch Tanninlösung sämmtliche Eiweisskörper gefällt, wenn das Fällungsmittel im geringen Ueberschuss vorhanden ist. 3. Aus diesem Niederschlage kann durch kochenden Alkohol sämmtliches Tannin entfernt werden. 4. Die im Urin von Nephritikern enthaltenen Eiweisskörper sind verschieden von denen, welche bei der sogen. accidentellen Albuminurie ausgeschieden werden und unterscheiden sich durch ihre Tanninverbin-

*) Aus Deutsches Archiv für Klin. Med. Bd. 11 Heft 6. Auch Neues Repertor. f. Pharm. Bd. 22 p. 557.

dungen, welche bei den ersteren circa 37 %, bei letzteren dagegen nur circa 28 % Tannin enthalten. 5. Die im Blutserum, Eieralbumin und wahrscheinlich auch in pathologischen Exsudaten vorkommenden Eiweisskörper zeigen gegen Tannin ein gleiches Verhalten wie die Eiweisskörper des Harns von Nephritikern. 6. Die Fällung eiweisshaltiger Flüssigkeiten mit Tannin nach der oben angeführten Methode gibt für die quantitative Albuminbestimmung eben so genaue Resultate, wie die Methode der Alkoholfällung.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Zur Bestimmung der Alkalien in Fluss- oder Brunnenwassern empfiehlt F. Stolba*) folgende expedite Methode, die für viele Fälle hinreichend genaue Resultate liefern dürfte.

Ein bedeutendes Wasserquantum wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Kieselflusssäure und starkem Weingeist behandelt und die gebildeten Kieselfluoralkalien gesammelt und ausgewaschen. Man löst dann auf dem Filter in siedendem Wasser und verwendet einen gemessenen Antheil des erkalteten Filtrates zur Titrirung mittelst Natronlauge,**) den Rest verdampft man mit saurer Platinchloridlösung zur Trockne, sammelt das gebildete Kaliumplatinchlorid auf einem Filter, wäscht mit Alkohol aus, löst in heissem Wasser, filtrirt, dampft ein und wägt das scharf getrocknete Kaliumplatinchlorid als solches. Aus der

---

*) Sitzungsbericht der königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften vom 7. Nov. 1873, vom Verfasser eingesandt.

**) Vergl. diese Zeitschrift 2, 396.

durch die Titrirung ermittelten Menge der Kieselflusssäure *) und der erhaltenen Quantität Kaliumplatinchlorid werden Kali und Natron berechnet.

Zur Prüfung des Roggenmehles auf Mutterkorn übergiesst man nach Böttger**) eine Probe des Mehles in einem Reagensglase mit einem gleichen Volumen Aether, fügt einige Krystallfragmente von Oxalsäure hinzu und erhitzt das Ganze einige Minuten lang zum Kochen. Erscheint beim Erkalten die über dem Mehle stehende Flüssigkeit mehr oder weniger röthlich gefärbt, so war Mutterkorn vorhanden. — Vergl. übrigens hierzu diese Zeitschrift **3**, 508, sowie bezüglich der Nachweisung des Mutterkornes überhaupt diese Zeitschrift **7**, 387.

Prüfung von gekochtem Caffee auf einen Zusatz von Cichorien.***) In der Berliner polytechnischen Gesellschaft wurde die Frage, ob es ein sicheres Mittel gebe, festzustellen, ob ein gekochter Caffee Cichorien enthalte, dahin beantwortet, dass die Abkochung des Farbstoffes der Cichorienwurzel durch Eisenoxydsalze nicht niedergeschlagen werden und ihre Farbe behalten soll, während der braune Farbstoff des Caffee's durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd blattgrün gefärbt und theilweise in blaugrünen Flocken niedergeschlagen werde. Bei einem gemischten Aufguss behält die Flüssigkeit über dem durch einige Tropfen Eisenoxydsalzlösung erzeugten Niederschlag nach Maassgabe des Cichorienzusatzes eine bräunlichgelbe Farbe. Die Absetzung des Niederschlages wird beschleunigt, wenn man die gefärbte Flüssigkeit mit Ammoniak schwach alkalisch macht.

Zur Bestimmung der schwefligen Säure im Hopfen wendet V. Griessmayer†) statt des selten schwefelfrei vorkommenden Zinkes Natriumamalgam (aus 100 Gewichtstheilen Quecksilber und 4 Gewichtstheilen gut abgetrocknetem und von der äusseren Kruste befreiten Natrium bereitet) an. Zur Ausführung der Prüfung bringt man die filtrirte Hopfenflüssigkeit in ein Glas von 80—100 CC. Inhalt, setzt circa 0,5 Grm. Quecksilberamalgam und einige Tropfen Salzsäure hinzu und verschliesst

*) Vergl. diese Zeitschrift **2**, 396.

) Fortschritt **22, 127 und Chem. Centralblatt [3] **2**, 624.

***) Dingler's polytechn. Journ. **211**, 78.

†) Dingler's polytechn. Journ. **209**, 227.

lose mit einem Kork, in welchen Bleipapier eingeklemmt ist. Bei Anwesenheit von schwefliger Säure entwickelt sich sehr bald Schwefelwasserstoff, welcher das Bleipapier bräunt.

Zur Ermittelung des Methylalkoholgehaltes im käuflichen Holzgeist schlägt G. Krell*) ein Verfahren vor, welches sich auf die Ueberführung des Holzgeistes in Jodmethyl durch Phosphordijodid gründet.

Wenn die erhaltene Menge Jodmethyl auch keine absolute Angabe über den Methylalkoholgehalt liefert, da derartige Reactionen nie glatt genug verlaufen, um die theoretische Ausbeute zu liefern, so ist, nach des Verfassers Ansicht, in dieser Methode doch ein sicherer Anhalt für die Vergleichung verschiedener Holzgeistsorten gegeben. Unterwirft man z. B. absolut reinen Methylalkohol diesem Verfahren, so gestattet die Vergleichung der Jodmethylausbeute von diesem mit der Jodmethylausbeute des zu prüfenden Holzgeistes einen auch in Zahlen ausdrückbaren Schluss auf den wirklichen Gehalt an Methylalkohol.

Die hauptsächlichste Verunreinigung des Methylalkohols (Verfälschung ausgeschlossen) bildet das Aceton. Dieses letztere in absolut reinem Zustand, in der unten beschriebenen Weise auf Phosphordijodid einwirkend, gibt keinerlei dem Jodmethyl ähnliche Körper; bei der Temperatur von 100° C. erhält man nur wenige Tropfen Destillat, welche sich beim Schütteln mit Wasser fast vollständig lösen. Durch Aceton kann also die Ausbeute an Jodmethyl nur unwesentlich beeinflusst werden, wie dies der Verfasser auch durch den Versuch bestätigt fand.

Anders verhält es sich mit einer anderen sehr häufigen Verunreinigung des Holzgeistes, dem Essigsäuremethyläther. Dieser liefert mit Phosphordijodid auch etwas Jodmethyl und zwar wird die im Essigsäuremethyläther enthaltene Methylgruppe nach den Ergebnissen des Versuchs auch in Jodmethyl umgesetzt. Reiner Essigsäuremethyläther in der noch näher zu beschreibenden Weise mit Phosphordijodid behandelt, gibt bei 100° C. ein Destillat, welches sich etwa zur Hälfte in Wasser löst, — der unlösliche Theil des Destillates ist Jodmethyl. Durch das so gebildete Jodmethyl würde allerdings das Resultat der Prüfung zu hoch ausfallen. Zieht man aber in Betracht, dass bei der Anwendung des Holzgeistes zur Methylirung des Anilins der Essigsäuremethyläther auch in dem Maasse, als er die Methylgruppe enthält, zur Methylirung des

*) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin 6, 1310.

Anilins beiträgt, so kann in den meisten Fällen der Technik, für welche allein auch diese Prüfungsmethode bestimmt ist, die genannte Fehlerquelle unberücksichtigt bleiben.*)

Die übrigen, der Quantität nach unbedeutenden Verunreinigungen des Holzgeistes, grösstentheils noch unbekannte Kohlenwasserstoffe, geben mit Phosphordijodid harzartige Körper und bei 100° C. gar kein Destillat — eine Verunreinigung des Jodmethyls durch Producte dieser Körper ist daher nicht zu fürchten, was der Verfasser auch durch den Versuch nachgewiesen hat.

Die nähere Beschreibung, wie Krell die Prüfung des Holzgeistes ausführt, lasse ich hier folgen:

In ein Glaskölbchen von circa 100 Grm. Inhalt gibt man 30 Grm. trocknes Phosphordijodid (PJ_2) und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen (am besten von Glas), dessen eine Bohrung ein kleines 5 CC. fassendes Tropfgefäss, dessen andere Bohrung ein in etwas stumpfem Winkel gebogenes Rohr enthält. Das letztere, mit einer guten Kühlvorrichtung umgeben, dient anfangs als Rückflusskühler und später bei geringer Neigung des Kölbchens als Abflusskühler. In das Tropfgefäss bringt man genau 5 CC. des zu untersuchenden Holzgeistes von der Temperatur von 15° C. und lässt denselben tropfenweise (in der Minute etwa 10 Tropfen) auf das Phosphordijodid fliessen. Wenn aller Holzgeist eingetropft ist, erwärmt man das Kölbchen 5 Minuten lang mit kochendem Wasser, während welcher Zeit der Kühler als Rückflusskühler wirkt. Dann gibt man dem Apparat einige Neigung, genügend, um das Destillat ausfliessen zu lassen, und destillirt aus dem Wasserbade ab, so lange noch etwas übergeht. Gegen das Ende der Destillation muss sich das ganze Kölbchen in kochendem Wasser befinden.

Das Destillat wird in einer gläsernen Vorlage aufgefangen, welche am geeignetsten aus einer graduirten, unten verjüngten und zugeschmolzenen Glasröhre besteht, so dass der verjüngte Theil eine recht genaue Theilung zulässt. Die ganze Vorlage fasst 25 CC. und wird, nachdem die Destillation beendigt ist, bis zur Marke von 25 CC. mit Wasser gefüllt und zwar

*) Ausserdem hat man ein sehr einfaches Verfahren, den Essigsäuremethyläther im Holzgeiste quantitativ zu bestimmen, indem man denselben mit einer gemessenen Menge Normal-Natronlauge versetzt, etwas erwärmt und dann mit Normalsalzsäure zurücktitrirt, — aus dem Wenigerverbrauch an Salzsäure lässt sich leicht die Menge des Aethers berechnen.

so, dass das Kühlrohr mit einem Theil dieses Wassers nachgespült wird. Sollten sich in dem Kühlrohre durchsichtige Krystalle von Jodphosphonium angesetzt haben, so muss man das Wasser zum Ausspülen des Rohres sehr langsam tropfenweise eingiessen.

Das in der Vorlage so gesammelte Jodmethyl wird mit dem Wasser geschüttelt und dann die Quantität desselben bei einer Temperatur von 15⁰ C. abgelesen.

5 CC. absolut chemisch reinen Methylalkohols (aus Benzoësäure-Methyläther dargestellt) lieferten 7,19 CC. Jodmethyl, welche Quantität auch annähernd der theoretischen Ausbeute an Jodmethyl entspricht. Durch Vergleichung der bei den Proben erhaltenen Quantitäten Jodmethyl lässt sich der Procentgehalt eines Holzgeistes an Methylalkohol durch einfache Proportion berechnen, oder aber, wenn man den Raum von 7,19 CC. der Vorlage in 100 Theile getheilt hat, direct ablesen.

Zur Bestimmung der entfärbenden Wirkung der Knochenkohle bedient sich H. Schwarz*) der folgenden Methode.

Eine abgewogene Menge Knochenkohle wird mit einer gemessenen Menge einer Indigblauschwefelsäure von bekanntem Gehalt an Indigblau längere Zeit digerirt, dann die Flüssigkeit vorsichtig durch ein Filter abgegossen und so lange mit Wasser ausgewaschen bis das Waschwasser nur noch ganz schwach blau gefärbt ist und etwa 250 CC. desselben durch einen einzigen Tropfen Chamäleonlösung entfärbt werden.

Die Indigblauschwefelsäure wird auf eine Chamäleonlösung gestellt und das Filtrat sammt Waschwasser resp. ein aliquoter Theil der gut gemischten Flüssigkeit mit dieser Chamäleonlösung titrirt. Mit Hülfe der so erhaltenen Zahlen lässt sich leicht die Menge Indigblau berechnen, welche von der angewandten Quantität Knochenkohle absorbirt wurde.

Zur Darstellung der Indigblauschwefelsäure gibt der Verfasser folgende Vorschrift:

10 Grm. reinen Indigblaues (aus Vitriolküpe, durch Ausziehen mit Salzsäure von Kalk und Eisen befreit), 50 Grm. englische und 50 Grm. nordhäuser rauchende Schwefelsäure werden mit Glasperlen in eine mit Glasstöpsel versehene Flasche gebracht und längere Zeit unter öfterem

*) Dingler's polytechn. Journ. **205**, 430.

Schütteln in gelinder Wärme digerirt*). Die Flüssigkeit wird dann durch einen enghalsigen Trichter in einen etwas destillirtes Wasser enthaltenden Zweiliterkolben gegossen, Flasche und Glasperlen vollkommen abgewaschen, schliesslich bis zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt und gut gemischt.

Zur Ausführung der Bestimmung wird nun zunächst die Lösung der Indigblauschwefelsäure auf eine Chamäleonlösung von beliebigem Gehalt gestellt**), dann wägt man 10 Grm. Knochenkohle ab, übergiesst in einem Kolben mit 30 CC. der Indigblauschwefelsäure und 70 CC. Wasser, digerirt 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur, giesst die Flüssigkeit vorsichtig durch ein Filter, wäscht mit etwas Wasser nach, digerirt nunmehr die Knochenkohle mit 100 CC. destillirten Wassers 12 Stunden lang, decantirt durch das erst angewandte Filter und wäscht in dieser Weise weiter aus, bis die letztablaufenden 100 CC. des Waschwassers durch einen einzigen Tropfen Chamäleonlösung entfärbt werden***). Filtrat und Waschwasser resp. ein aliquoter Theil davon werden nun mit der gestellten Chamäleonlösung titrirt.

Verfasser schreibt die angegebene sehr langwierige Art des Auswaschens vor, weil er durch besondere Versuche gefunden zu haben glaubt, dass durch Auswaschen mit heissem Wasser der Knochenkohle ein Theil des absorbirten Farbstoffes wieder entzogen wird. Die Grösse des dadurch bedingten Fehlers hat Schwarz nicht bestimmt.

Für technische Zwecke, wo es meist mehr auf eine vergleichende Prüfung verschiedener Proben von Knochenkohle als auf die Ermittelung absoluter Werthe ankommt, wird sich deshalb die Operation dadurch sehr wesentlich abkürzen lassen, dass man sowohl die erste Digestion der Knochenkohle mit der Indigblauschwefelsäure als auch das Auswaschen bei Siedhitze vornimmt.

Der Verfasser stellt übrigens die Fortsetzung seiner Versuche in Aussicht.

---

*) Der Verfasser macht keine genaueren Angaben über die Digestionszeit und -Temperatur; zweckmässig wird es sein, 3 Tage lang bei 40 bis 50° C. zu digeriren; vergl. Wöhler's Grundriss der organischen Chemie von Dr. Rudolph Fittig, 8. Aufl. p. 354. (H. F.)

**) Man kann selbstverständlich auch eine Indigblauschwefelsäure von beliebigem Gehalt darstellen und ihren Titer gegen eine auf Eisen oder Oxalsäure gestellte Chamäleonlösung feststellen. Die Ueberführung des Indigblaues in Isatin erfolgt nach der Gleichung $C_{16} H_5 NO_2 + 2 O = C_{16} H_5 NO_4$.

***) 4 — 5maliges Auswaschen wird hierzu genügen.

Ueber die Herstellung constanter Normalflammen macht V. Wartha*) folgende Mittheilungen.

Nicht nur in der praktischen Photometrie sondern auch in der Wissenschaft macht sich der Mangel an einer leicht herstellbaren, genau controlirbaren und wirklich constanten Lichtquelle noch immer fühlbar. Weder die sogenannten Normalkerzen noch auch die Carcel'sche Lampe genügen den gestellten Anforderungen. Ebensowenig ist aber dem Praktiker mit Gasen, so z. B. mit dem constante Zusammensetzung besitzenden Aethylen gedient, weil, abgesehen davon, dass zur jedesmaligen Darstellung desselben ziemlich complicirte chemische Operationen nöthig sind, die genaue Druck- und Temperaturregulirung bestimmter Gasvolumina mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Verfasser war deshalb darauf bedacht, einen Apparat zu construiren, der bei möglichst einfacher, leicht wieder herstellbarer Form stundenlang hindurch gleiche Quantitäten eines flüchtigen organischen Körpers von constanter Zusammensetzung consumirt. Fig. 7 auf Tafel II. veranschaulicht die Zusammenstellung des Apparates, die indess nur provisorischen Charakter besitzt, wie sie der Verfasser zu seinen Vorversuchen benutzte. Als Brennmaterial diente am zweckmässigsten der in jeder Apotheke vorräthige gewöhnliche Aethyläther.

Der wesentlichste Theil des Apparates ist die Natterer'sche Flasche A, wie dieselbe zur Herstellung flüssiger Kohlensäure dient; dieselbe befindet sich in einem mit Wasser theilweise gefüllten Blechgefässe B. D ist ein kleines Manometer, welches in Wassermillimetern den Druck angibt, unter welchem der Aetherdampf zur Schnittbrenner-Oeffnung herausdiffundirt.

Bringt man nun das Wasser im Gefässe B zum Sieden, so wird der Druck im Innern des eisernen Gefässes (nach Regnault's Bestimmungen) 4950,81 Millimeter betragen und — ist nur Aether genug vorhanden**) — stundenlang constant bleiben. Oeffnet man die feine Schraube C ein wenig, so diffundirt der Aetherdampf unter geringem Druck (3—4 Millimeter Wasserdruck) zum Schnittbrenner heraus und brennt angezündet mit ruhiger, schön leuchtender Flamme, welche in ihrer Intensität dem gewöhnlichen Gaslichte sehr nahe steht.

*) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin 7, 103.

**) Bei einer Flammenstärke, die der einer guten Stearinkerze gleichkommt, ist der Consum ungefähr 30—40 CC. Aether. — Die Angabe der Zeit fehlt im Original. — Es ist wohl der Consum während einer Stunde gemeint. (H. F.)

Wie leicht einzusehen ist man im Stande, Apparate zu construiren, die bei einem Eisengewicht von nur 100—150 Grm. das Doppelte von dem nöthigen Druck unter oben erwähnten Umständen aushalten und deren Consum auf empfindlichen Wagen bis auf Milligramme genau bestimmt werden kann. Wendet man Lochbrenner mit bekanntem Durchmesser an und bestimmt, wie dies jetzt bei den Normalkerzen üblich ist, die Höhe der Flamme, oder bringt man an der Lüftungsschraube eine einfache Theilung an, so kann man Flammenstärke, Consum u. s. w. immer wieder herstellen und jederzeit controliren. Für praktische Zwecke wird es genügen, bei Angabe der Normalflamme zu bemerken, wie weit die Brenneröffnung ist und aus welchem Metall der Brennerstift besteht*). Natürlich ist darauf zu sehen, dass der ganze Apparat eine constante Temperatur angenommen hat, was leicht zu erreichen ist. Verfasser ist mit der Construction einer Reihe derartiger handlicher Apparate zu den verschiedensten Zwecken beschäftigt.

Verfasser glaubt, dass das beschriebene Instrument auch zur Bestimmung des Werthes oder der Feuergefährlichkeit des Petroleums dienen kann und hat die Absicht, Versuche darüber anzustellen, in wie fern dasselbe zur Bestimmung von Dampfdichten verwendbar ist.

Zur Aufschliessung des Chromeisensteins hat F. H. Storer**) bekanntlich Kochen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali empfohlen. J. E. Stoddart***) findet nun aber, dass dadurch keine vollständige Aufschliessung erreicht wird. Er hat ganz feines Chromeisensteinpulver eine Stunde lang (viel länger als Storer vorschreibt) in einer Schale mit dem Gemische gekocht, ohne dass sich alles löste. Der Rest lieferte beim Schmelzen mit chlorsaurem Kali und Soda noch eine erhebliche Menge Chromsäure.

Ueber die Fehler der in den Münzen ausgeführten Goldproben. Bei der von Kandelhardt ausgebildeten Goldprobe†) wird angenommen, dass der Goldverlust auf der Capelle und der Silberrückhalt in den Röll-

---

*) Selbstverständlich auch den Stand des Manometers. (H. F.)

) Vergl. diese Zeitschrift **9, 71.

***) Chem. News **23**, 284.

†) Vergl. Kerl, Metallurgische Probirkunst, Leipzig 1866, pag. 304 und Polytechn. Centralbl. 1857, pag. 1151.

chen sich ausgleichen und dadurch ein richtiges Resultat erfolgt. Nach H. Rössler*) lässt sich aber nachweisen, dass dieses keineswegs unter allen Verhältnissen und bei allen Gehalten eintritt und somit der gefundene Gehalt sich dem effectiven, dem wirklichen nur mehr oder weniger nähern kann, wie sich durch synthetische Versuche constatiren lässt. In dieser Beziehung steht die Goldprobe der Gay-Lussac'schen Probe nach, welche den wirklichen Silbergehalt ergibt. Die Differenzen können darin liegen,

a) dass die Proben von verschiedenen Probirern, besonders beim Abtreiben, sehr verschieden behandelt werden. Der Eine treibt heiss und lässt die Probe hinten im Ofen erstarren, während der Andere anfangs kühl treibt, dann die Capellen bis eben zum Blick zurückschiebt und dann behufs der Abkühlung wieder vorzieht,

b) dass es nicht möglich ist, dass unter all den verschiedenen Legirungsverhältnissen bei allen Proben Silberrückhalt und Goldverlust sich aufheben. Bei Nachweisung dieser Thatsache verfuhr der Verfasser genau nach der Kandelhardt'schen Methode. Die Probe wurde bis zur Entfernung von etwa $^2/_3$ des Bleies da in der Muffel stehen gelassen, wo Silber abzublicken pflegt, dann nach hinten geschoben und hier abblicken und erstarren gelassen. Auch wurde anfangs mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. bis zum Aufhören der rothen Dämpfe, dann zweimal jedesmal 10 Minuten mit Säure von 1,3 spec. Gew. gekocht. Das Abtreiben geschah auf Pariser Capellen.

Der Silberrückhalt beträgt bei Goldproben, wenn auf 1 Gold $2^1/_2$ Silber kommen, immer $^3/_4$ — 1 Tausendstel. (Auflösen des Goldes in Königswasser, Abfiltriren des Chlorsilbers und Reduction des Silbers daraus.) Wird weniger scharf ausgekocht, als nach dem Kandelhardtschen Verfahren, so beträgt der Silberrückhalt $1^1/_2$—$2^1/_2$ Tausendstel**). Wird goldhaltiges Silber nur einmal mit 30grädiger Säure ausgekocht, so steigt der Rückhalt auf 5 Tausendstel. Dieses rührt weniger vom höheren Silbergehalt der Probe, als vom geringeren Goldverlust her. Auch unausgewalzte Körner geben selbst bei nur $1^1/_2$ Silber keinen grösseren Silberrückhalt, als gewalzte.

---

*) Dingler's polytechn. Journ. **206**, 185 und Berg- und Hüttenmänn. Zeitung **32**, 26.

**) Solche Zahlen erhielt der Verfasser z. B. in Röllchen von Handelsproben aus verschiedenen deutschen und amerikanischen Münzen.

Der Goldverlust beim Abtreiben hängt ab:

a) von der Menge des angewandten Bleies, indem derselbe mit der Menge des letzteren steigt. Während derselbe beim Abtreiben von $^1/_4$ Grm. Gold mit 1—2 Grm. Blei nur Bruchtheile eines Tausendstels beträgt, so steigt derselbe bei 4—8 Grm. Blei auf über 2 Tausendstel (unter Berücksichtigung des Silberrückhaltes von nahezu 1 Tausendstel in beiden Fällen);

b) von der Grösse des Goldkornes. Grössere Körner z. B. bei $^1/_2$ Grm. Einwage, erleiden weniger Goldverlust als kleinere;

c) von dem Verhältniss des Silbers zum Golde. Je mehr Silber vorhanden um so weniger Gold verliert man beim Abtreiben (von reinem Gold 1—3 Tausendstel, wenn man mit der vierfachen Menge Blei und mehr abtreibt). Ueber der $2^1/_2$fachen Menge Silber beginnt der Silberrückhalt zu überwiegen und bei vielfacher Menge erscheint er fast als Ueberschuss.

Das Gold wird theils mit anderen Metallen beim Abtreiben verflüchtigt, theils findet sich dasselbe in den Capellen, in letzteren allerdings weit weniger, als Silber.

Aus alledem geht hervor und wird durch eine Anzahl mitgetheilter Versuchsresultate, bezüglich deren wir auf die Originalabhandlung verweisen, bestätigt, dass unter sonst gleichen Verhältnissen geringhaltige Goldproben, welche mit viel Blei abgetrieben werden müssen, etwas schlechter auskommen als hochhaltige, und dass, wenn bei der Feingoldprobe Goldverlust und Silberrückstand sich ausgleichen, bei allen geringeren Proben der Verlust überwiegt.

Zur Unterscheidung des Berlinerblaus von Indigo und Anilinblau auf blau gefärbten Zeugen betupft man nach Nicklès*) den betreffenden Stoff mit einer wässerigen Lösung von Fluorkalium und leitet dann einen Strom von Wasserdampf auf die betupfte Stelle; bei Gegenwart von Berlinerblau entsteht ein weisser Fleck.

Eine Methode zur chemischen Analyse der Ackererden hat W. Knop**) veröffentlicht.

---

*) Polytechn. Notizblatt **26**, 31.

) Landwirthsch. Versuchsstationen **17. Vom Verfasser als Separatabzug mitgetheilt.

Es ist dies keine Anleitung zu einer möglichst sorgfältigen Analyse der Ackererden, sondern ein Verfahren was nur *einem speciellen Zwecke* dient, nämlich *die zur Bonitirung der Ackererden erforderlichen Unterlagen zu liefern.*

Zum richtigen Verständniss und zur richtigen Beurtheilung der Methode, welche wir später, uns dem Original möglichst nahe anschliessend, mittheilen, müssen vor Allem die Grundsätze, welche dem Verfasser bei der Aufstellung maassgebend waren, vorausgeschickt werden.

Zunächst wird vorausgesetzt, dass man alle gröberen Theile von der Feinerde durch die mechanische Zerlegung der Erde mittelst verschiedener Siebe getrennt und nach ihren mineralischen Eigenschaften bestimmt habe.

Der chemischen Analyse hat man nur die Feinerde zu unterwerfen, und zwar soll durch dieselbe nur die Frage, in wiefern die Erde sich zur Herstellung eines Wohnplatzes und Vorrathsmagazins für die Pflanze mehr oder weniger eignet, beantwortet, die Frage nach dem Düngungszustande aber ausgeschlossen werden. Es lehrt uns nun die Geologie, dass die Substanzen, welche den Körper der Feinerde ausmachen, wenn man den besonderen Fall eines Salzbodens, der mit Salzwasser reichlich durchdrungen und nachher ausgetrocknet war, mit einschliesst, sich unter allen Umständen auf folgende wenige Glieder, die zu bestimmen sind, reduciren lassen:

Chloride — Kochsalz
Sulfate { Anhydrit, Gyps
Carbonate der { Kalkerde, Talkerde
Kieselsäure und Silicate der Basen { Kieselsäure, Sesquioxyde, Monoxyde.

Dazu wissen wir, dass der Verwitterungsgrad der Erden auf die Absorption von grossem Einfluss ist. Ueber diesen Punkt können wir uns Aufschlüsse verschaffen, wenn wir die Menge der Silicatbasen bestimmen, welche eine verdünnte, 5 % HCl enthaltende Salzsäure, daraus auszieht.

Ferner wissen wir jetzt, dass basische Silicate eine höhere Absorption besitzen als saure. Es ist daher wünschenswerth, auch den Gehalt der Feinerden an freier Kieselsäure zu kennen, um festzustellen, wie gross das von den Basen gebundene Quantum Kieselsäure ist.

In späterer Zeit wird es, wie der Verfasser glaubt, genügen, die Analysen so weit, wie hiermit angedeutet, abzukürzen, um die zur Bonitirung der Ackererden erforderlichen Unterlagen zu erhalten. Für jetzt aber dürfte es am Platze sein, noch eine grössere Anzahl von Feinerden auf ihren Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde besonders zu untersuchen. *)

Es ist von vorn herein zu beachten, dass bei diesem Verfahren die Carbonate für den Zweck genügend genau, aber nicht absolut genau erhalten werden. Namentlich darf man auf das gefundene Verhältniss zwischen kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Talkerde da kein zu grosses Gewicht legen, wo beide Mengen sehr klein sind. Wenn eine Feinerde gut aufgeschlossene Talkerdesilicate bei sehr geringen Mengen Kalkcarbonat enthält, so wird das Verhältniss zwischen beiden ansehnlich fehlerhaft, weil die durch Salzsäure aus dem Silicat ausgezogene Talkerde als Carbonat mit berechnet wird.

Es soll daher keineswegs bestritten werden, dass es unter Umständen nothwendig werden kann, die in einer Ackererde vorhandene gebundene Kohlensäure zu bestimmen, und dieselbe ganz vollständig zu analysiren. Die Kieselsäure erhält man bei unserm Verfahren vollständig genau.

Die Sesquioxyde nehmen bei der Fällung die in der Erde enthaltene Phosphorsäure mit auf, und um das Gewicht der Mengen dieser Säure fällt ihre Bestimmung zu hoch aus. Man weiss aber, dass dieser Fehler fast immer verschwindend klein bleibt.

---

*) Werden die Analysen nach diesem Plane sorgfältig ausgeführt, so ist von selbst ersichtlich, dass sie immer ihren Werth behalten, auch dann, wenn sich später zeigen sollte, dass sie dem Zwecke nicht genügen, es vielmehr als nothwendig anerkannt werden sollte, die Sesquioxyde, Eisenoxyd und Thonerde immer und ebenso die Monoxyde, Kali, Natron, Kalk, Talkerde, Eisenoxydul für sich zu bestimmen. Denn, ist die Summe der Sesquioxyde und Monoxyde richtig ermittelt, so werden die Zahlen, welche diese Summen ausdrücken, jeder Zeit zur Controle der später angestellten, weiter eingehenden Analysen dienen können, während die Resultate solcher mühsamen Untersuchungen ganz unbrauchbar für besondere Zwecke werden, wenn der eine Chemiker die in kochender Salzsäure, der andere die in Schwefelsäure löslichen Substanzen als Glieder der Ackererden aufführt und die Rückstände beliebig lange mit dem einen oder anderen Lösungsmittel behandelt. Ein zweiter Arbeiter erhält dabei oft ganz verschiedene Resultate als ein erster, und solche Methoden, welche bei der Wiederholung durch einen zweiten, dritten Analytiker ganz andere Resultate geben, sind natürlich zu verwerfen. (Anmerk. des Verfassers.)

Der ansehnlichste Fehler des folgenden Verfahrens fällt auf die Monoxyde, wenn diese überhaupt nur in geringen Mengen vorhanden sind, weil sie durch den Verlust bestimmt werden, nämlich durch die Differenz 100 minus: Chloride, Sulfate, Carbonate, Kieselsäure und Sesquioxyde.

Wenn daher die Frage nach dem wahren Phosphorsäure-, Kali- oder Natrongehalt einer Ackererde später einmal von Wichtigkeit werden sollte, so müssen diese Bestandtheile, vielleicht alle Monoxyde, nach den bekannten Lehren der analytischen Chemie besonders bestimmt werden.

Gegenwärtig aber ist es des Verfassers Ueberzeugung, dass diese Frage erst bei der Beurtheilung des Düngungszustandes der Erden, nicht bei der Bonitirung derselben, in Betracht kommt.

Die zur Gewinnung der Grundlagen für die Bonitirung der Ackererden erforderlichen Operationen sind, unter diesem Vorbehalt, folgende:

1) Darstellung der Feinerde.

Am richtigsten erhält man die Feinerde, wenn man dieselbe mit Hülfe von Wasser aus der Erde darstellt. Man wäscht je 100 Grm. der vorher schon einige Stunden, bei Verwitterungserden aber mindestens einen Tag lang eingeweichten Erde auf dem Feinsiebe mit Hülfe eines Pinsels, zuletzt unter einem Wasserstrahl, so lange aus, bis das Waschwasser klar abfliesst. Man lässt nun die vereinigten Waschwasser sich einige Tage absetzen, decantirt das klare Wasser, bringt den Schlamm auf ein Filter, lässt abtropfen und trocknen und mischt die Erde sorgfältig.

Nur auf solche Weise erhält man die Feinerde einer Ackererde vollständig von der Beschaffenheit, wie sie an der Mischung eines bestimmten Quantums Ackererde Theil nimmt. Bei Verwitterungserden wäscht man so lange, als sich durch Zerreiben mit dem Pinsel die aufgeweichten Brocken noch zerkleinern lassen.

Liegt die Aufgabe vor, eine grössere Anzahl von Ackererden zu untersuchen, so wird die Arbeit, wegen der Dauer des Absetzens der Feinerde aus dem Waschwasser und des Trocknens, sehr zeitraubend und kaum durchführbar.

Praktischer verfährt man, indem man mehrere Pfunde, oder doch mindestens ein Pfund der zu untersuchenden Erde an der Luft trocknen lässt, sie zerdrückt, ohne sie indessen feiner zu reiben, und darauf jedesmal 50 Grm. auf das Feinsieb, das mindestens 15 Centimeter Durchmesser haben muss, wirft, lose siebt, dann den Rest vom Sieb entfernt, darauf von neuem 50 Grm. Erde darauf bringt und so fortfährt, bis

man die erforderliche Menge Feinerde gewonnen hat. Man stellt im Ganzen 150 Grm. Feinerde dar, 100 Grm. zur Bestimmung der Absorption, und etwa 50 Grm. zur Analyse der Feinerde und des Feinbodens. Diesen Vorrath schliesst man in ein Glasgefäss ein, bestimmt den Gehalt an hygroskopischem Wasser, notirt denselben auf dem Gefäss und bewahrt die Feinerde in diesem Zustande für die ferneren Operationen auf.

Hat man eine Feinerde in gelinder Wärme getrocknet, so breitet man sie nachher auf einem Bogen Papier aus und lässt sie einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur liegen, damit sie den dieser Temperatur entsprechenden Feuchtigkeitsgrad annimmt. Eine stärker getrocknete Erde zieht bei wiederholtem Oeffnen des Gefässes doch so viel Wassergas an, dass sie diesen Grad der Sättigung erreicht.

A. Analyse der Feinerde.

Zur Analyse der Feinerde bedarf es dreier Vorbestimmungen; nämlich der des hygroskopischen Wassers, des Humus und des Feinbodens.

2) Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit.

Man trocknet etwa 2 Grm. des lufttrocknen Feinerdevorrathes bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über Schwefelsäure 3—4 Tage lang aus, bestimmt den Gewichtsverlust und berechnet ihn auf Procente Feinerde.

3) Humusbestimmung.

Man macht dieselbe am besten, wie der Verfasser bereits (Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 1866, Bd. 8, S. 40) vorgeschlagen hat, auf nassem Wege. Man übergiesst 5 Grm. Feinerde zuerst mit einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser, erwärmt bis alle Kohlensäure der Carbonate entwichen, lässt erkalten und wirft darauf 5—10 Grm. saures chromsaures Kali in die Flasche. Man hat vollkommen Zeit, diese zu schliessen, bevor sich Gas entwickelt; darauf erhitzt man bis fast zum Sieden. Die übrige Einrichtung trifft man so, dass man die durch Oxydation des Humus entstandene Kohlensäure entweder feucht in Barytwasser leiten, oder trocken in einem Kaliapparat auffangen kann. Man berechnet für je 60 Gewichtstheile Kohlenstoff 100 Gewichtstheile Humus. Die Resultate scheinen genau genug zu sein. Man berechnet den Humusgehalt auf Procente lufttrockner Erde. Die Methode gibt den Gehalt etwas zu hoch, wenn man den Apparat mit

Kork- oder Kautschuckstöpseln verschliesst. Soll sie genaue Resultate geben, so muss man den Apparat ganz aus Glas zusammensetzen.

4) Bestimmung des Glühverlustes und Feinbodens.

Man glüht so schwach als möglich 2 Grm. Feinerde für sich, bis alles Organische verbrannt ist und keine kohlige Färbung mehr im Glührückstand vorhanden ist. Darauf mischt man den Glührückstand genau mit dem gleichen Volum vorher feingeriebener, aus absolutem Alkohol umkrystallisirter Oxalsäure und erhitzt bis diese schmilzt, am besten auf einem Gasofen mit weiter Mündung, so dass die Platinschale überall gleich heiss wird. Darauf erhitzt man weiter, bis sich die Oxalsäure eben zersetzt, lässt erkalten und wägt. Man mischt nochmals mit etwa der Hälfte der Oxalsäure und fährt so fort bis das Gewicht constant geworden. Man bekommt bald die Uebung, nach zweimaliger, höchstens dreimaliger Behandlung mit Oxalsäure die alkalischen Erden vollständig wieder mit Kohlensäure ausgesättigt zu erhalten. Dieser Rückstand ist Feinboden. Es ist nicht rathsam, diese Arbeit mit mehr als 1—2 Grm. Feinerde zu machen. Grössere Mengen muss man zu lange oder zu stark erhitzen, um allen Humus zu oxydiren. Die Erde in diesem Zustande ist äusserst hygroskopisch, und muss daher in gut eingerichtetem Exsiccator erkalten.

5) Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers.

Da man die Menge des hygroskopischen Wassers, des Humus und Glühverlustes bereits kennt, so erhält man das Quantum gebundenen Wassers durch Subtraction der Summe: Humus + hygroskopisches Wasser vom Gesammtglühverlust.

Will man das Resultat controliren, so macht man noch eine Wasserbestimmung vom Kieselthon. (S. unten Nr. 15.)

6) Farbe der Humuslösung.

Man kocht 2 Grm. Feinerde mit 200 CC. Kalilauge oder Natronlauge, die 10 % Alkali enthält, filtrirt und bestimmt die Farbe. Sie ist bei braunem Humus gelblich, madeirafarben, rothbraun oder dunkelrothbraun, je nach der vorhandenen Menge Humus. Schwarzer Humus gibt eine Lösung, die im reflectirten Lichte auch eine gewisse Schwärzung erkennen lässt.

B. Analyse des Feinbodens.

Alle ferneren Bestimmungen ausser den vorigen, betreffen den Feinboden, ihre Resultate werden sämmtlich auf 100 Gewichtstheile Feinboden

berechnet, auch in den Fällen, wo man zur Analyse nicht den Feinboden, sondern die Feinerde verwendet.

7) Farbe des Feinbodens.

Man beobachtet sie beiläufig bei der Bestimmung des Glühverlustes. Der Feinboden hat fast immer einen röthlichen bis rost- und röthelrothen Ton, vom wasserfreien Eisenoxyd herrührend.

8) Bestimmung der Chloride.

Die Bestimmung der Chloride ist nur in den ganz speciellen Fällen auszuführen, wo man es mit einem Salzboden zu thun hat. Bei den eigentlichen Ackererden fällt sie ganz weg. Man würde etwa 5 Grm. Erde mit 200 CC. Wasser schütteln, darauf die Hälfte decantiren und darin das Chlor bestimmen und nach dieser Menge die entsprechende Menge Kochsalz berechnen und mit 2 multipliciren.

9) Bestimmung der Sulfate.

Da der Gyps in so feiner Vertheilung, wie er in einer Feinerde enthalten ist, leicht durch Kochen mit der Lösung von kohlensaurem Natron zersetzt wird, so hat man etwa 2 Grm. Feinerde mit der Lösung von reinem kohlensaurem Natron zu kochen, in dieser Flüssigkeit die Schwefelsäure zu bestimmen und aus dieser Bestimmung die vorhandene Menge Gyps zu berechnen.

Man muss die Menge kohlensaures Natron, die hierbei gebraucht wird, etwa 20 Grm., abwägen und in Wasser lösen.*)

10) Bestimmung der Carbonate.

Man mischt 5 Grm. Feinerde mit 5 Grm. vorher sehr fein geriebenem chlorsaurem Kali, tröpfelt so viel Wasser dazu, dass die Erde sich damit durchfeuchtet, ohne an dem Mörser anzuhaften, bringt die Masse in den Tiegel und erhitzt rasch, bis das chlorsaure Kali seinen Sauerstoff entweichen lässt. Nach dem Erkalten bringt man den meistens rothen Rückstand in ein Becherglas und übergiesst denselben mit 200 CC. verdünnter Salzsäure, welche im Hundert 5 Gewichtstheile Chlorwasserstoff enthält.**)

---

*) Ist das zu verwendende kohlensaure Natron trotz seiner Bezeichnung „chemisch rein" nicht ganz frei von Schwefelsäure, so muss man natürlich in einer gleich grossen Quantität die Schwefelsäure bestimmen und in Abrechnung bringen. (Anmerk des Verfassers.)

**) Wenn man es mit Erden von ausnehmend hohem Kalkgehalt zu thun hat, muss man vielleicht das doppelte Quantum Säure anwenden.

Man lässt unter öfterem Umschütteln 2 Stunden lang stehen, filtrirt durch ein trocknes Filter in einen Messkolben 100 CC. ab, fällt nachher mit Ammoniak eine geringe Menge Sesquioxyde aus und bestimmt darauf Kalk und Talkerde wie gewöhnlich. Man hat nicht nöthig erst noch zur Abscheidung von Kieselsäure einzudunsten, es scheint sich solche bei diesem Verfahren nicht mit zu lösen. Der Kalkerde- und Talkerdeniederschlag ist nach dem Wägen leicht auf einen Kieselsäuregehalt zu prüfen und, falls sich ein solcher fände, zu corrigiren.

Dieses Verfahren, die Carbonate einer Feinerde zu bestimmen, wird sich in den bei weitem meisten Fällen anwenden lassen, überall da, wo die Monoxyde wenige Procente betragen. Wo letztere einen ansehnlichen Procentsatz ausmachen und, wie es z. B. beim Serpentin der Fall ist, schon durch so verdünnte Salzsäure mehrere Procente Kalk oder Talkerde (beim Serpentin vorzugsweise Talkerde) aufgelöst werden, muss man eine exacte Kohlensäurebestimmung ausführen.

11) Aufschliessen. Bestimmung der Gesammt-Kieselsäure.

Man schmelzt 1 Grm. des mit Oxalsäure vorher auf constantes Gewicht gebrachten Feinbodens mit 10 Grm. kohlensaurem Kalinatron zusammen und nimmt die Schmelze aus dem Tiegel. Man reinigt den Tiegel, spült seinen Inhalt in die Abdampfschale, bringt zuletzt auch die zerkleinerte Schmelze hinein und übergiesst mit 155 CC. Wasser. Darauf erwärmt man. Binnen 2 Stunden ist das Silicat vollständig aufgeweicht. Darauf wirft man 6—7 Grm. Salmiak hinein, und dunstet bis fast zur Trockne. Auf solche Weise entweicht die Kohlensäure ohne Spritzen als kohlensaures Ammoniak. Endlich giesst man eine reichliche Menge concentrirte Salzsäure zum Rückstand und dunstet völlig zur Trockne, löst in salzsaurem Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab und bestimmt im Filtrat die Sesquioxyde.

Selbstverständlich kann die Kieselsäure ebenso genau durch Uebersättigen der Schmelze mit Salzsäure und Eintrocknen bestimmt werden.

12) Bestimmung der Kieselsäure, welche in Form von Quarzsand in der Feinerde enthalten ist.

Man wägt 5 oder 10 Grm. Feinerde ab, kocht dieselbe mit einem reichlichen Zusatz von Salzsäure und einem hinreichenden von Chromsäure aus, um alle Carbonate und allen Humus zu entfernen, und schlämmt vorsichtig ab.

Wenn die Säuren durch wiederholtes Schlämmen mit Wasser entfernt sind, setzt man zum Waschwasser jedesmal einige Tropfen Seifenspiritus und schlämmt, bis das rückständige Korn sich in $^1/_4$ Minute in einer flachen Porzellanschale vollkommen zu Boden setzt.

Darauf trocknet man den Inhalt, indem man die Schale an einen warmen Ort stellt, fegt den Inhalt mit der Feder zusammen und schmelzt ihn mit 20—25 Grm. sauren schwefelsauren Kalis. Man lässt erkalten, löst die Schmelze in kochendem Wasser, versetzt stark mit Salzsäure und schlämmt nochmals alle thonigen Theile ab.*)

13) Bestimmung der Sesquioxyde.

Seit Berzelius' Zeiten ist bekannt, dass die Bestimmung der Sesquioxyde in Kalk- und Talkerde enthaltenden Lösungen Schwierigkeiten hat. Diese Schwierigkeiten liegen darin, dass Thonerde und Eisenoxyd, wenn die Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak gefällt werden, zum Theil in Lösung bleiben, und dass, wenn nach den Sesquioxyden auch noch Kalk- und Talkerde bestimmt werden sollen, Vorkehrungen getroffen werden müssen, die Kohlensäure der Luft abzuhalten, weil Eisenoxyd und Thonerde unter allen Umständen Zeit brauchen, bevor sie vollständig niederfallen; man muss ein- für allemal über Nacht stehen lassen. **)

Es ist deshalb und auch aus dem Grunde, weil bei dem hier besprochenen Gange der Analyse ein Fehler in der Bestimmung der Sesqui-

*) Auf diesem Wege gelang die Bestimmung des Quarzkorns von einer gewissen Grösse noch am besten. Die Vergleichung der Bestimmungen je zweier verschiedener Arbeiter gaben z. B. folgendes Resultat:

	Knop	Strehl
Erde vom Kuhthurm, Quarzsand	14,21	13,86
	Kieselinski	Strehl
Erde von Gundorf, Quarzsand	17,78	17,41

Bei Erden, welche viel unverwitterte Silicate enthalten, beim Nilschlamm, beim Löss, gelang dem Verfasser die Bestimmung des Quarzsandes neben den Silicaten nicht. Die Auffindung einer besseren Methode wäre sehr willkommen.
(Anmerkung des Verfassers.)

**) Im Laufe seiner Arbeiten über die Ackererden ist der Verfasser noch auf einen besonderen Fall aufmerksam geworden, der auch fernerhin Beachtung verdient.

Es kann nämlich sich ereignen, dass man ein Ammoniak aus dem eigenen Laboratorium oder vom Droguisten in die Hände bekommt, das längere Zeit als

oxyde zu stark auf die Bestimmung der Monoxyde (durch den Verlust) fällt, hier das folgende Verfahren angegeben, das sich bei den zahlreichen Bestimmungen, die der Verfasser in den letztverflossenen Jahren gemacht hat, als durchaus zuverlässig bewährt hat.

Die saure Lösung, welche von der Kieselsäure abfiltrirt worden und Thonerde, Eisenoxyd, Kalk- und Talkerde enthält, wird mit Salzsäure stark angesäuert, um auf Zusatz von Ammoniak ein reichliches Quantum Salmiak zu erzeugen. Man fügt nun so viel Ammoniak hinzu, dass so eben ein leichter Niederschlag der Sesquioxyde erscheint, erhitzt in einer enghalsigen Kochflasche zum Sieden, und fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu, bis der Niederschlag vollständig verschwindet, und kocht eine Zeitlang.

Alle Kohlensäure, welche im Ammoniak gebunden war, wird durch dieses Kochen der salzsauren Lösung wieder aus der Lösung ausgetrieben. Man nimmt vom Feuer und übersättigt so schwach als möglich, doch so, dass ein stark geröthetes Lakmuspapier sogleich blau wird, mit Ammoniak, lässt noch einmal über Feuer aufwallen, verschliesst das Gefäss mit einem Kork und lässt über Nacht stehen. Nachher kann man stets den bei weitem grösseren Theil der Flüssigkeit decantiren. Man wäscht aus und dunstet alle klare Flüssigkeit, so weit als es wegen der grösseren Mengen Chlorkaliums und Chlornatriums in derselben möglich ist, ein. Die Flüssigkeit wird bei diesem Abdunsten zuletzt wieder sauer, man fügt noch eine geringe Menge Ammoniak dazu und lässt einige Zeit in verschlossenem Gefäss stehen, und überzeugt sich auf diesem Wege davon, ob noch geringe Mengen Sesquioxyd niedergeschlagen werden. Ist dieses der Fall, so filtrirt man dieselben ab, und bestimmt im Filtrat den Kalk und die Talkerde.

Die Sesquioxyde: Eisenoxyd und Thonerde trocknet man, verbrennt das Filter, glüht und wägt dieselben zuerst zusammen. Man kann sich diese Controle nicht entgehen lassen.

Rest in einem grösseren Ballon zurückgeblieben und sich wesentlich mit Kohlensäure gesättigt hat. Unter solchen Umständen fällt dann beim Stehen des Niederschlages über Nacht ein so ansehnliches Quantum kohlensaurer Kalk mit den Sesquioxyden nieder, dass deren Mengen ansehnlich zu hoch und die Kalkbestimmung wesentlich zu niedrig ausfällt. Ueberhaupt wiederholt es sich zu oft, nach den bisherigen Anleitungen zur Bestimmung der Sesquioxyde aus Kalk enthaltenden Lösungen, dass selbst geübteren jungen Chemikern die Bestimmungen der Sesquioxyde mehrere Male missglücken. (Anmerk. des Verfassers.)

Es ist ja allerdings richtig, dass die geglühten Sesquioxyde in geglühtem Zustande in Salzsäure schwer löslich geworden sind. Es hat aber gar keine Schwierigkeiten, dieselben auf geeignete Weise wieder zu lösen.

Bevor dieselben aber gelöst werden, müssen sie auf ihren Gehalt an kohlensaurem Kalk geprüft werden. Kein einziger solcher Niederschlag ist frei von kohlensaurem Kalk, allerdings beträgt die Beimischung selten mehr als 2—3 Milligramme.

Man bringt die geglühten Sesquioxyde auf ein nicht zu kleines Filter, füllt dieses darauf mit verdünnter Essigsäure, lässt abtropfen und giesst das Filtrat mehrmals auf das Filter zurück. Endlich wäscht man dieses sammt seinem Inhalt nach und fällt darauf aus der essigsauren Lösung den Kalk durch oxalsaures Ammoniak. Nach vollständigem Ausscheiden des oxalsauren Kalkes filtrirt man denselben ab, und fällt aus der essigsauren Lösung durch Ammoniak die geringen Mengen der Sesquioxyde, die sich mit gelöst haben, lässt absetzen, decantirt und bringt den Niederschlag auf das erste Filter, das die geglühten Sesquioxyde enthält zurück, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt wieder mit Abrechnung der Filteraschen. Der Verlust ist Kalk, die Wägung gibt die Sesquioxyde nun richtig an. Die geglühten Sesquioxyde müssen nun wieder gelöst werden. Man reibt sie angefeuchtet zuerst für sich so fein als nur möglich. Die Schale reibt man mit etwas vorher feingepulverten sauren schwefelsauren Kalis nach und bringt das Pulver in ein Platingefäss, überschüttet es mit 25 Grm. gröblich gepulverten sauren schwefelsauren Kalis und bringt das Ganze zum Fluss. Hat man die geglühten Oxyde höchst fein zerrieben, so lösen sie sich ganz leicht in der Schmelze. Ein einziges Korn aber von der Grösse eines Mohnsamens kann die Arbeit um Stunden verlängern. Die erkaltete Schmelze löst man in Wasser, das man noch mit etwas Salzsäure versetzt hat, und kocht bis die Lösung vollkommen klar ist.

Darauf übersättigt man die Lösung stark mit Aetzkali oder Aetznatron, erhitzt bis zum Sieden, und fügt so viel Lösung von krystallisirtem Einfach-Schwefelnatrium oder so viel Schwefelammonium dazu, dass alles Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt wird, kocht einige Minuten, verschliesst das Glas mit einem Kork und lässt über Nacht stehen.*)

---

*) Dieses längere Stehen ist absolut nothwendig, damit das Schwefeleisen flockig genug wird, um sich abfiltriren zu lassen.

Bei Einhaltung dieser Maassregeln filtrirt die Lösung mit rein gelber Farbe ganz eisenfrei ab. Man wäscht das Schwefeleisen mit Wasser, dem man etwas Schwefelammonium hinzugefügt hat, aus, oxydirt es zu Oxyd, fällt dieses, glüht und wägt es und erhält so die Menge Eisenoxyd direct, die der Thonerde indirect. Diese Scheidung gibt sehr gute Resultate.

14) Bestimmung der Monoxyde.

Die Monoxyde bestimmt man durch den Verlust. Man addirt schwefelsauren Kalk, die Carbonate der Kalk- und Talkerde, Kieselsäure und Sesquioxyde zusammen und subtrahirt von 100 Feinboden. Der Verlust besteht in Monoxyden. Streng genommen begreift dieser Verlust auch den ganzen Gehalt an Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure; wie aber die Analysen selbst es ausweisen, betragen die Zahlen für Monoxyde selten über $4^0/_0$. Wenn dieses der Fall ist, so hat man die Sicherheit, dass man durch Vernachlässigung jener Säuren keinen merklichen Fehler gemacht hat, obschon die Zahlen für Monoxyde ausserdem noch alle Fehler der Analyse mit in sich aufnehmen. Wo die Zahlen für Monoxyde grösser oder gross ausfallen, da muss man, wie schon oben bemerkt, eine vollständige Analyse machen. Bei solchen Erden ist dieses schon zur Bestimmung der Carbonate nothwendig. Es kommen aber solche Erden selten vor.

15) Bestimmung des Kieselsäure-Thonrückstands.

Bei der Bestimmung des am wenigsten verwitterten Theils der Silicate kommt Alles darauf an, immer mit demselben Quantum einer Säure von derselben Stärke zu arbeiten und dafür Sorge zu tragen, dass diese so viel als möglich immer in derselben Zeit verdunstet. Letzteres geschieht auf dem Wasserbade.

Es soll nämlich hierbei nicht ermittelt werden, welches Maximum eine Erde bei der Behandlung mit Säuren abgibt, sondern wie viel Basen in leicht löslichen Zuständen, fertig, sei es als wasserhaltiges Silicat oder Oxydhydrat, in der Erde vorhanden sind.

Zu dem Ende führt man diese Bestimmung immer erst aus, nachdem man die Carbonate der Kalkerde und Talkerde gewogen hat.

Hiernach übergiesst man 2 Grm. Feinerde mit 50 CC. verdünnter Salzsäure, welche im Hundert genau 5 Gewichtstheile Chlorwasserstoff (das Aequivalent HCl) enthält und fügt dann noch für jedes Procent kohlensaurer Talkerde das Aequivalent 0,87 Grm. HCl und für jedes

Procent kohlensaurer Kalkerde 0,73 Grm. HCl hinzu und dunstet zur Trockne. Darauf übergiesst man den Rückstand mit 100 CC. Wasser, fügt je nach dem Humusgehalt 1—2 Grm. krystallisirter Chromsäure hinzu, erhitzt ohne gerade zu kochen, bis der Humus zerstört worden, entfernt vom Feuer, giesst 20 CC. gewöhnliche concentrirte Salzsäure dazu, mischt, bringt Flüssigkeit und Bodensatz auf das Filter und wäscht den Rückstand bis die Flüssigkeit absolut farblos abläuft. Man trocknet, glüht und wägt diesen Rückstand, das Filter wird mit verbrannt.

Die Aufführung dieses Rückstandes unter den Resultaten der Analyse fordert eine bestimmte Benennung. Da derselbe immer aus Quarz, amorpher Kieselsäure und irgend einem Thon bestehen wird, so hat der Verfasser ihn als Kieselsäurethon in den Analysen, abgekürzt «Kals.-Th.», aufgeführt.

Die Berücksichtigung der Carbonate bei der Darstellung dieses Rückstands ist nur bei carbonatreichen Erden in oben gedachter Weise nothwendig. In den bei weitem meisten Fällen sind die Mengen derselben so klein, dass ein Zusatz von 3—5 Tropfen Salzsäure diese schon auflöst. Sind die Erden Kalkerden, oder Dolomiterden, so berechnet man leicht nach den angegebenen Aequivalenten die CC. der fünfprocentigen Säure, welche man mehr nehmen muss, um dieselben gerade in Chloride zu verwandeln.

16) Wassergehalt des Kieselsäurethons.

Wenn man aus einem beliebigen Quantum Feinerde nach der Vorschrift Nr. 15, das Glied «Kieselsäurethon» darstellt, in gelinder Wärme, höchstens bei 95—100°, am besten vielleicht im Exsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur trocknet, so kann man durch Glühen leicht nachweisen, ob die Feinerde chemisch gebundenes Wasser enthält, und damit die Differenzbestimmung Nr. 5 controliren. Nur ist zu bemerken, dass in manchen Fällen der Kieselsäurethon weniger Wasser enthalten kann, als das natürliche Silicat der Feinerde *).

*) Bei einer Probe Serpentin, die 12,0 % Glühverlust gab, enthielt der Kieselsäurethon nur 7,7 %. Hier sind also leichter lösliche Hydrate oder wasserhaltige Silicate durch die Salzsäure entfernt. Dagegen gab der Kieselsäurethon eines Thonschieferverwitterungsbodens so viel Wasser, dass es fast genau der vorher gemachten Differenzbestimmung entsprach.

Bei Gypsboden würde man, wie oben (Nr. 9) angegeben, den Gyps noch besonders durch eine Schwefelsäurebestimmung ermitteln, und darnach das ihm zukommende Quantum Krystallwasser berechnen müssen.

17) Farbe des lufttrocknen und geglühten Kieselsäurethons.

Man beobachtet die Farbe des lufttrocknen und geglühten Rückstands bei voriger Operation beiläufig. Durch Vergleichung derselben mit der Farbe des geglühten Feinbodens ersieht man schon, ob durch Salzsäure weniger oder mehr Eisenoxyd entfernt worden ist*).

18) Behandlung der Erden behufs der Absorptionsbestimmungen.

Man mischt, je nachdem man den Versuch mit 50 oder 100 Grm. Feinerde anstellt, 50 Grm. derselben mit 5 Grm. Kreidepulver, oder 100 Grm. Feinerde mit 10 Grm. Kreide und dem doppelten Gewicht (100 und 200 CC.) einer Ammoniaksalzlösung von bekanntem Ammoniakgehalt.

Als Ammoniaksalz wählt man den Salmiak und bereitet davon eine Lösung genau von der Concentration, dass das Ammoniak bei seiner Zersetzung für jeden CC. Flüssigkeit gerade einen CC. Stickgas liefert. Zu dieser Bereitung ist zu merken, dass 1 Grm. Salmiak 0,2616 Grm. Stickstoff enthält, welche bei 0° Temperatur und 28 Zoll Barometerstand 208 CC. einnehmen. Man hat also in je 208 CC. Wasser 1 Grm. Salmiak zu lösen. Am besten bereitet man sich eine zehnfach concentrirtere Lösung und füllt diese erst beim Gebrauch auf das erforderliche Volum mit Wasser auf.

Man lässt unter öfterem Umschütteln die Erden 48 Stunden mit dieser Lösung in Berührung. Darauf filtrirt man 20 oder 40 CC. Flüssigkeit durch ein trockenes Filter ab, bestimmt darin den Stickstoff und berechnet darnach den Verlust Stickstoff, den die ganze Menge (200 CC.) Flüssigkeit bei Berührung mit 200 Grm. Feinerde erlitten hat.

Diese Zahl, die Menge Stickstoff in CC. angegeben, welche 100 Grm. Erde in Form von Ammoniak absorbirt haben, nennt man ohne Weiteres die Absorptionsgrösse oder Absorption.

---

*) Im geglühten Zustande hatten sämmtliche Kieselsäurethone, die der Verfasser bisher untersucht hat, mit Ausnahme des fast weissen vom Kaolin, beinahe dieselbe hellgraue Lettenfarbe, wie geglühter Letten, bisweilen mit einem Schein ins Gelbe oder Rosarothe. Wenn nun der eine Feinboden blassrostroth, der zweite dunkelroth war, so konnte man schliessen, dass die Feinerde, von welcher der zweite Feinboden stammte, mehr lösliches Eisenoxyd enthielt, als die Feinerde, von welcher der erste Feinboden herrührte. Bei einzelnen Erden ist er braun.

Die Stickstoffbestimmungen führt man mittelst des Azotometers aus. Man zersetzt das Ammoniak mit Hülfe der Lösung von unterbromigsaurem Natron.

Die Lösung von unterbromigsaurem Natron erhält man, indem man 100 Grm. Natronhydrat in 250 CC. Wasser löst, vollkommen kalt werden lässt, und der Lauge 25 CC. Brom beimischt.

Von der auf solche Weise bereiteten Lösung des unterbromigsauren Natrons reichen 50 CC., die man mit 200 CC. Wasser verdünnt hat, hin, um 130 bis 150 CC. Stickgas aus einer Salmiaklösung zu gewinnen. Entwickelt man bei Analysen nicht mehr als 15 bis 20 CC. Gas, so kann man mit ein und demselben Quantum Lauge 6 bis 7 Bestimmungen hinter einander machen und finden, ob bei der ersten ein Fehler durch Absorption von etwas Stickgas eingetreten ist oder nicht.

Schliesslich hat der Verfasser noch zwei Analysen mitgetheilt um zu zeigen, wie weit die Mischungen der Feinerden von einander abweichen, wenn man auf einer Fläche grösserer Ausdehnung an zwei etwas weiter von einander entfernten Punkten Proben aufnimmt und beide analysirt. Es versteht sich von selbst, dass hierbei vorausgesetzt wird, dass das ganze Terrain dem Augenschein nach derselben Natur sei, so wie es bei Schwemmland häufiger der Fall ist.

Die analysirte Erde stammt aus der Niederung am Kuhthurm bei Leipzig. Das Land ist Wiesenland und der Boden der nach und nach hier bei Hochfluthen abgesetzte Schlamm der Elster. Die eine Analyse ist vom Verfasser selbst, die andere unter seiner Leitung von Strehl ausgeführt worden, beide Proben stammen von derselben Erde, nur von verschiedenen Punkten. Die Analysen ergaben:

In 100 Erde	Knop	Strehl
Hygroskopisches Wasser	1,20	1,42
Gebundenes Wasser	5,20	3,47
Humus	0,60	1,26
Glühverlust	7,00	6,15
Feinboden	93,00	93,85
In 100 Feinboden.		
Kohlens. Kalk	0,55	0,53
Kohlens. Talkerde	0,05	0,13
Carbonate	0,60	0,66

	Knop	Strehl
Kieselsäure	78,50	75,78
Sesquioxyde	18,60	22,90
Monoxyde	2,30	0,66
Kieselsäure und Silicate	99,40	99,34
Aufgeschlossene Silicatbasen	8,00	9,94
Absorption	100	93

Die Zahlen zeigen wie weit diese Zusammensetzung des Schwemmlandes und damit dessen physikalische Eigenschaften (Absorption) in weiterer Ausdehnung desselben schwankt.

Die Abweichungen sind im Ganzen gering, die Analyse einer an einem einzigen Punkte aufgenommenen Probe würde genügen, um das ganze Terrain richtig beurtheilen zu können.

Zur Nachweisung des Alkohols im Aether und Essigäther empfiehlt C. Frederking*) Glycerin. Man bringt in einen genau eingetheilten Cylinder gleiche Volumina des betreffenden Aethers und chemisch reinen Glycerins. Man schüttelt nun tüchtig durch und lässt die Flüssigkeiten sich völlig trennen; der Alkohol geht in das Glycerin und vermehrt dessen Volumen, während das Volum des Aethers sich entsprechend verringert. Aus der Volumzunahme des Glycerins schliesst man auf die Menge des vorhandenen Alkohols.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Zur Auffindung des Quecksilbers in Extracten und im Urin. Mayençon und Bergeret**) geben zur Auffindung des Quecksilbers in Extracten etc. folgende Methode an: In den zu untersuchenden Harn etc. senkt man einen eisernen Nagel, an den ein Platindraht befestigt ist und versetzt darauf mit reiner Schwefelsäure so lange, bis sich lang-

*) Polytechn. Notizblatt 26, 48.

**) Chem. Centralblatt. 1873. p. 678.

sam Wasserstoff entwickelt. Das Quecksilber schlägt sich nun metallisch auf dem Platindraht nieder; man nimmt diesen nach etwa einer halben Stunde heraus, spült ihn ab und setzt ihn darauf Chlordämpfen aus, um das Quecksilber in Sublimat überzuführen. Streicht man den Platindraht darauf leicht über ein Stück Fliesspapier, welches mit 1 % Jodkaliumlösung schwach angefeuchtet ist, so erhält man einen rothen Beschlag von Quecksilberjodid, der sich in einem Ueberschuss von KJ auflöst.

Nachweis von Blut im Urin. Almèn*) empfiehlt hierzu folgende Methode: Man mischt in einem Proberöhrchen einige CC. Guajactinktur mit dem gleichen Volum Terpentinöl, schüttelt so lange, bis sich eine Emulsion gebildet hat und setzt nun den zu prüfenden Urin vorsichtig hinzu, so dass er zu Boden fällt. Bei Berührung der Emulsion mit dem Urin wird das Guajakharz rasch als weisses, später schmutzig gelbes oder grünes feines Präcipitat gefällt. Findet sich aber Blut im Urin und selbst nur spurenweise, so färbt sich das Harz mehr oder weniger intensiv blau, oft fast indigblau. Bei normalem oder eiweiss- resp. eiterhaltigem Urin tritt diese Blaufärbung nicht ein, welche allein bei Anwesenheit von Blut sich zeigt.

Ueber Trennung der Verdauungsfermente. V. Paschutin**) hat seine höchst interessante Arbeit über die Trennung der drei Pancreasfermente, über welche im 11ten Bande dieser Zeitschrift pag. 464 kurz berichtet wurde, jetzt ausführlich beschrieben. Verfasser machte schon damals darauf aufmerksam, dass die Filtration wässeriger Fermentlösungen durch Thonzellen mit demselben Erfolge wie die durch thierische Membranen, zur Trennung verschiedener Fermente angewendet werden kann. Da aber gewisse Salzlösungen schon für sich ein ausgeprägtes Lösungsvermögen für bestimmte Fermente haben, so ist klar, dass durch Vereinigung dieser beiden Methoden die Fermente möglichst vollkommen getrennt werden können. In Betreff des Lösungsvermögens verschiedener Salzlösungen fand Paschutin folgende Thatsachen:

---

*) Neues Jahrbuch für Pharm. **40**, pag. 232.
**) Archiv f. Anatomie u. Physiologie 1873, pag. 382.

Eiweissferment:

Jodkalium Arsensaures Kali Schwefligsaures Natron Seignettesalz	extrahiren das Eiweissferment viel stärker als Wasser; Seignettesalz nimmt auch etwas diastatisches Ferment auf.
Doppeltkohlensaures Kali Saures schwefelsaures Kali	extrahiren schwächer als die vier ersteren, aber noch stärker als Wasser.
Salpetersaures Natron « Ammon Schwefelsaures Ammon Phosphorsaures Ammon	nehmen auch die beiden anderen pancreatischen Fermente auf, aber viel weniger als reines Wasser.

Fettferment:

Doppeltkohlensaures Natron, dem $^1/_4$ — $^1/_{20}$ concentrirte Sodalösung zugesetzt war,	löst das Fettferment viel stärker als Wasser, aber zugleich auch geringe Spuren vom Eiweissferment.
Doppeltkohlensaures Natron Antimonsaures Kali Brechweinstein	extrahiren auch merkliche Quantitäten der beiden anderen Fermente, aber viel weniger als reines Wasser, Fettferment aber viel reichlicher als Wasser.

Diastatisches Ferment:

Arsensaures Kali (KH_2AsO_4) für sich oder mit Ammon vorsichtig bis zur neutralen Reaction versetzt,	löst das diastatische Ferment viel reichlicher als Wasser und andere Salzlösungen, zuweilen wurde auch Lösung von geringen Spuren der beiden anderen Fermente beobachtet.

In ähnlicher Weise lassen sich auch die Darmfermente trennen. So ergab sich, dass chlorsaures Kali aus der Schleimhaut von dem gut gewaschenen Dünndarm eines Hundes, nachdem sie einige Tage unter Alkohol von 95 % gelegen und dann vollständig von diesem befreit war, hauptsächlich das Ferment, welches auf Rohrzucker wirkt, salpetersaures Natron, kohlensaures Natron und doppeltkohlensaures Natron hauptsächlich das Ferment, welches auf Amylum wirkt, extrahiren. Schwefelsaures Kali und Natron, phosphorsaures Natron und doppeltkohlensaures Natron unterscheiden sich sehr wenig vom destillirten Wasser; Seignettesalz nimmt keines von beiden Fermenten auf.

In Betreff des sehr sinnreich construirten Apparates, welchen Verf. zur Filtration der verschiedenen Fermentlösungen benutzte, muss ich mich begnügen auf das Original zu verweisen.

Eine neue Methode Pepsinmengen colorimetrisch zu bestimmen. P. Grützner*) benutzt zur colorimetrischen Bestimmung des Pepsins Fibrin, welches durch eine gewöhnliche ammoniakalische Carminlösung gefärbt wurde. Die Operation gelingt sehr leicht, da das Fibrin eine grosse Affinität zu besagtem Farbstoff besitzt; 12—24 Stunden genügen in der Regel, wenn nicht zu schwache Concentrationen und zu geringe Mengen färbender Flüssigkeit angewendet worden sind, Fibrinflocken durch und durch gleichmässig zu färben, so dass sie nachträglich mit Wasser abgespült und übergossen, keine Farbe mehr verlieren. Dies gefärbte Fibrin bewahrt Verfasser in Glycerin auf, bemerkt jedoch, dass diese Flüssigkeit nach längerer Dauer gern etwas Farbstoff auszieht, ein kleiner Uebelstand, dem durch Zusatz von etwas Essigsäure einigermaassen abgeholfen werden kann.

Zum Versuch wird dieses Fibrin durch sorgfältiges Abspülen von seinem Glycerin befreit, dann mit der etwa 5fachen Menge Salzsäure von 0,2 % übergossen und mit einer Scheere zerkleinert. Auf diese Weise erhält man nach einiger Zeit eine schön carmoisinroth gefärbte, durchscheinende, geleeartige Masse, die aus sehr kleinen, gleichmässig gequollenen Flöckchen bestehend, auch sehr leicht in kleine gleich grosse Portionen — am besten auf Fliesspapier, welches die überschüssige Säure aufsaugt — zertheilt werden kann. Die Volumina dieser Portionen, welche Verfasser für die Versuche verwendet, betragen höchstens $^1/_2$—1 CC. auf 15—20 CC. Verdauungsflüssigkeit.

Zur Prüfung der Methode verwendete Verfasser auf obige Fibrinmengen folgende aus einem Glycerinextract (Fundus, Hund) nach seiner Methode**) bereitete Verdauungsflüssigkeiten, welche in Probirgläschen vertheilt waren.

No.											
No. I.	enthielt	0,1	CC. Extract	+ 3,1	Glycerin	+	15	CC.	ClH	von	0,2 %.
« II.	«	0,2	« «	+ 3,0	«	+	«	«	«	«	« «
« III.	«	0,4	« «	+ 2,8	«	+	«	«	«	«	« «
« IV.	«	0,8	« «	+ 2,4	«	+	«	«	«	«	« «

*) Archiv der Physiologie 8, pag. 452.

**) Ebstein und Grützner Archiv für Physiologie, Bd. 8, pag. 126.

No. V. enthielt 1,6 CC. Extract + 1,6 Glycerin + 15 CC. ClH von 0,2 %.
« VI. « 3,2 « « + 0,0 « + « « « « « «
« VII. « 0,0 « « + 3,2 « + « « « « « «

Schon nach 2 Minuten zeigten sich bei Stubenwärme die Flüssigkeiten, welche das meiste Pepsin enthielten (V. und VI.) deutlich gefärbt, und zwar in VI. tiefer als in V. Nach 6 — 8 Minuten war Aehnliches auch in allen übrigen, mit Ausnahme von VII. zu constatiren und es bildeten die verschiedenen Flüssigkeiten eine Farbenscala, deren Anfangsglied (Nro. I.) hellrosa, deren Endglied (Nro. VI.) carmoisin zu nennen war. Nro. VII. war nicht gefärbt; in ihm schwammen die rothen Flocken auch nach Stunden in farbloser Flüssigkeit.

Ganz analoge Resultate erhielt Verfasser auch, als er das Pepsinextract zunächst 10fach, ja 100fach verdünnte und dann dieselben Volumina wie oben zu den Versuchen verwendete. Die Farben traten dann später, etwa $^1/_2 — 1^1/_2$ Stunde nach dem Einlegen des Fibrins auf. Wünscht man aber das Resultat schneller, so hat man die Verdauung nur bei Brütwärme vor sich gehen zu lassen.

Es gelang so also vollständig die Wirkungen verschieden grosser Pepsinmengen zu demonstriren und mit absoluter Sicherheit die pepsinarmen von den pepsinreichen Lösungen zu unterscheiden.

Wenn man umgekehrt verschiedene Verdauungsflüssigkeiten mit unbekanntem Pepsingehalt hat, so kann man sich über den grösseren oder geringeren Gehalt leicht ein Urtheil bilden, wenn man durch Vergleiche feststellt, innerhalb welcher Zeit Lösungen von bestimmtem Pepsingehalt sowohl überhaupt erkennbar gefärbt, als auch innerhalb welcher Zeit sie gewisse, schon vorher präparirte Farbentöne annehmen. Wenn also z. B. ein Salzsäureextract des Pylorus innerhalb derselben Zeit erkennbar roth wird und in gleichen Zeiten denselben Farbenwechsel zeigt, wie ein 30-fach verdünntes Fundusextract, so schliesst man, dass beide Extracte gleich viel verdauende Kraft enthalten, resp. dass das unverdünnte Fundusextract dreissigmal stärker ist als das Pylorusextract.

Will man allein auf einen Mehr- oder Mindergehalt der verdauenden Potenz sich Schlüsse erlauben, so bestimmt man 1) innerhalb welcher Zeit überhaupt die betreffende Flüssigkeit durch die gelösten Fibrinflocken erkennbar gefärbt wird, und 2) innerhalb welcher Zeit sie gewisse, schon vorher präparirte Farbentöne annimmt.

Sehr energisch verdauende Flüssigkeiten verwendet man nur in starken Verdünnungen, weil dadurch die Zeiten, innerhalb deren gewisse Farbentöne auftreten, bedeutend vergrössert werden und so ein viel genaueres Vergleichen möglich wird.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ein neues Verfahren zur Zerstörung organischer Stoffe bei gerichtlichen Untersuchungen. Bei dem von Verrykens*) beschriebenen Verfahren dient als Zerstörungsmittel freier Sauerstoff, welcher durch Zersetzung von chlorsaurem Kali dargestellt wird. Man bringt von den auf Metallgifte zu untersuchenden organischen Materien 5 oder 10 Grm. in eine schwerschmelzbare Verbrennungsröhre, welche drei andere schwer schmelzbare Glasröhren einschliesst, die die Zufuhr des Sauerstoffes bewirken sollen. Die erste derselben mündet kurz vor der verdächtigen Materie, die zweite in der Mitte und die dritte gegen das Ende derselben. Die Verbrennungsröhre wird mit dünnem Blech umgeben, unbedeckt aber bleibt die Stelle, wo die organische Materie liegt. Das Gas leitet man zuvor durch Schwefelsäure, dann durch ein Uförmiges gebogenes und mit Bimssteinstücken, die zur Entfernung etwa darin vorhandener Chlorüre vorher ausgeglüht und dann mit Schwefelsäure getränkt wurden, angefülltes Rohr, schliesslich noch durch eine Röhre, die Asbest oder lose Baumwolle einschliesst. Am anderen Ende wird ein Kugelapparat angefügt. Nachdem man die von der organischen Materie erfüllte Stelle des Verbrennungsrohres durch Schirme geschützt hat, erhitzt man die übrigen Theile zum Rothglühen, entfernt darauf die Schirme und lässt einen langsamen Strom Sauerstoff eintreten. Der Gasstrom muss ein sehr langsamer sein, da sonst die organische Materie sich entzünden und die Operation fehlschlagen kann. Ausserdem könnte ein zu rascher Strom Theile der Metallgifte entführen. Sobald man die Zerstörung der organischen Stoffe für vollständig hält, lässt man den Apparat erkalten ohne den Gasstrom zu unterbrechen. Dann nimmt man ihn auseinander und wäscht

---

*) Aus Journal Pharm. d'Anvers durch Chem. Centralblatt 1873, p. 823.

Verbrennungsrohr und Zuleitungsröhren zuerst mit conc. kochender Salpetersäure, dann mit heissem Wasser aus. Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos und für alle Reactionen geeignet. Sollten Spuren von Kohle in oder an der Röhre hängen geblieben sein, so stösst man sie vor dem Ausspülen los und unterwirft sie gleichfalls der Behandlung mit Salpetersäure und Wasser.

Ob dieses Verfahren sich einer allgemeinen Anwendung erfreuen wird bleibt dahingestellt. Verrykens gelang in angegebener Weise der Nachweis von Kupfer in wenigen Grammen der Leber, sowie des Magens und des Darms eines mit Kupfervitriol vergifteten Hundes, ausserdem in Gemengen verschiedener Nahrungsmittel, selbst wenn das Verhältniss der Kupferverbindung nur 1 : 40000 war. Blei wurde in 10 Grm. einer Mischung von 1 Mgrm. essigsaurem Blei und 50 Grm. Mehl nachgewiesen, nachdem daraus mit etwas Gummiwasser ein fester Teig bereitet war. Die Auffindung von etwas Quecksilber gelang in 8—10 Grm. organischer Materien oder Eingeweiden vergifteter Thiere auch wenn nur $^1/_{50000}$ Sublimat vorhanden war. Arsen wurde in Gemengen gefunden, die $^1/_{20000}$ — $^1/_{50000}$ arseniger Säure enthielten, wobei öfters bis 10 Grm. organischer Materie dem Versuch unterworfen wurden. Ebenso verhielt sich der Nachweis des Antimons.

Untersuchung einer mit Fuchsin gefärbten Wurst. E. Reichardt*) macht darauf aufmerksam, dass die Färbung der Fleischwaaren mit Fuchsin in der letzteren Zeit bedeutend zugenommen habe. — Der Blutfarbstoff ist unlöslich in Alkohol und Aether, das Fuchsin löst sich leicht und behält diese Löslichkeit auch bei, wenn es zur Färbung der Wurst gebraucht wurde. Bei der mit Fuchsin gefärbten Wurst, welche der Verfasser untersuchte, konnte man mit dem Auge, besser mit dem Mikroskop, einzelne besonders stark gefärbte und verdächtig aussehende Stellen und Punkte bemerken. Uebergiesst man solche zerkleinerte Wurst mit 90procentigem Alkohol, so färbt sich dieser nach kurzer Zeit mehr oder weniger roth; ungefärbte Wurst gibt gar keinen Farbstoff an Alkohol ab. Ebenso färbt sich sehr bald Aether.

Die Farbe des Alkohols war unverkennbar diejenige des Anilinroths; fügt man etwas Säure zu, so verschwindet die Farbe. Blutfarbstoff würde unter diesen Umständen erst sichtbar werden; ebenso verändert Natron

*) Polytechn. Journal **209**, p. 233.

oder Kali das Roth in Gelb, fast bis zur Farblosigkeit. Letzteres Verhalten gibt sogar Anhalt zur eventuellen quantitativen Bestimmung.

Zur gerichtlich-chemischen Analyse. Fr. Selmi*) hat in den Akten der Academie zu Bologna weitere toxikologisch-chemische Beobachtungen mitgetheilt. Zur Abscheidung der Alkaloide verdunstet Selmi den mit schwefelsäurehaltigem Alkohol erhaltenen Auszug, filtrirt und dampft zum Syrup ein. Letzterer wird mit frisch gelöschtem Barythydrat (?) und dann noch mit Aetzbaryt versetzt und die pulverige Masse, nöthigenfalls unter Zusatz von grobem Glaspulver, mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand des Aetherauszugs wird zu weiterer Reinigung wieder in wenig angesäuertem Wasser gelöst, man filtrirt darauf, dampft stark ein und digerirt einige Stunden in verschlossenem Gefäss und bei mässiger Wärme mit frischgefälltem Bleioxydhydrat. Schliesslich werden die Alkaloide wieder durch absoluten Aether ausgezogen. — Ferner berichtet Selmi über das mikrochemische Verhalten von Solanin, Solanidin, Nicotin, Brucin und Strychnin zu in mannigfacher Weise combinirten Reagentien. — Zum Nachweis der Blausäure verwandelt der Verfasser zunächst den grössten Theil derselben in Berlinerblau, führt dieses durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Cyanquecksilber über, zersetzt letzteres mit Schwefelwasserstoff und benutzt die entstehende Lösung zur Ueberführung in Eisensulfocyanat.

Beitrag zum forensisch-chemischen Nachweis von Blausäure. E. Rennard**) untersuchte den Magen eines mit Blausäure Vergifteten 8 Tage nach dem Tode. Durch den Geruch konnte, ausser den flüchtigen Verwesungsproducten, nichts besonderes nachgewiesen werden. Die Reaction der Masse war eine stark saure in Folge dessen bei der Destillation keine Säure zugesetzt wurde. Das zuerst übergehende Destillat (5 CC.) färbte sich nach Zusatz einer alten Eisenvitriollösung, Kalilauge und Salzsäure tief dunkelblau und setzte nach kurzer Zeit einen reichlichen blauen Niederschlag ab. Das spätere Destillat, mit Schwefelammonium eingedampft, gab auf's Eleganteste die Rhodanreaction.

Um zu constatiren, nach wie langer Zeit es noch möglich ist, Blausäure nachzuweisen, wurden 100—120 Grm. des Darmcanals den 10., 12.

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 80.
) Pharm. Zeitschrift f. Russland **12, 230.

und 15. Tag nach dem Tode der Destillation unterworfen: es war die successive Abnahme der Blausäure in den Destillaten deutlich erkennbar und färbte sich z. B. das letzte Destillat, in angegebener Weise geprüft, nur noch grün.

Ueber die Guajak-Kupfersulfat-Reaction auf Blausäure bemerkt der Verfasser folgendes: «So unzweifelhaft und deutlich durch dieselbe Blausäure nachgewiesen werden kann, so sehr wird die Brauchbarkeit der Reaction durch die zu beobachtenden Cautelen in Frage gestellt. Nicht allein, dass Blaufärbung des Papiers durch die geringste Spur von Tabaksrauch, Ammoniak, Nitrobenzoldampf etc. eintritt, auch bei ganz normalem Blut geschieht es zuweilen. Am besten und sichersten gelingt noch der Versuch, wenn man einige Tropfen des zu prüfenden Blutes auf Uhrgläschen der Verdunstung bei einer Temperatur von 25—30° überlässt, die trockne, vom Glas leicht abspringende Blutmasse zerreibt, in einem Proberöhrchen mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst und während des gelinden Erwärmens das Papier darüber hält».

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Fresenius.

Die Aequivalentgewichte des Yttriums und des Erbiums haben P. T. Cleve und O. M. Höglund*) bei einer grösseren Untersuchung über Erbium- und Yttriumverbindungen neuerdings bestimmt.

Bekanntlich wurden früher nach Mosander in der Gadoliniterde drei Metalle, Yttrium, Erbium und Terbium angenommen. Die verdienstvolle Arbeit von N. J. Berlin machte die Existenz nur zweier Erden sehr wahrscheinlich. Popp**) wollte später nur eine einzige Erde erkennen, während Delafontaine***) wiederum zur Annahme von drei Erden zurückkehrte und endlich Bahr und Bunsen***) durch ihre wichtige Arbeit zu denselben Resultaten wie Berlin gelangten.

Bei sorgfältiger Wiederholung der verschiedenen Trennungsversuche bestätigte es sich, dass die Gadoliniterde jedenfalls ein Gemenge, aber nur zweier Erden ausmache, nämlich der Yttererde, deren Salze farblos sind und im Spectroskope keine Absorptionslinien geben, und der Erbinerde mit Salzen rosenrother Farbe und scharfe Absorptionslinien gebend, von denjenigen der Didymsalze vollkommen verschieden. Die Mosander'sche

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 6, 1467.
**) Diese Zeitschrift 3, 523.
***) Diese Zeitschrift 5, 104.

Terbinerde war, nach den Verfassern, ein Gemenge von Didym-, Ytter- und Erbinerde.

Zur Trennung der beiden Erden wurde hauptsächlich die schon von Berlin benutzte Methode mittelst Erhitzens der Nitrate u. s. w. in Anwendung gebracht.

Mit den sorgfältigst gereinigten Erden wurden die Aequivalentgewichte durch Analyse der Sulfate bestimmt und dabei folgende Resultate erhalten:

Yttrium 29,85
Erbium . . . . 56,85 *).

Für Yttrium hatte Berlin ebenfalls 29,85 gefunden, Bahr und Bunsen dagegen 30,85, Delafontaine 29,13. Für Erbium haben Bahr und Bunsen 56,3 gefunden.

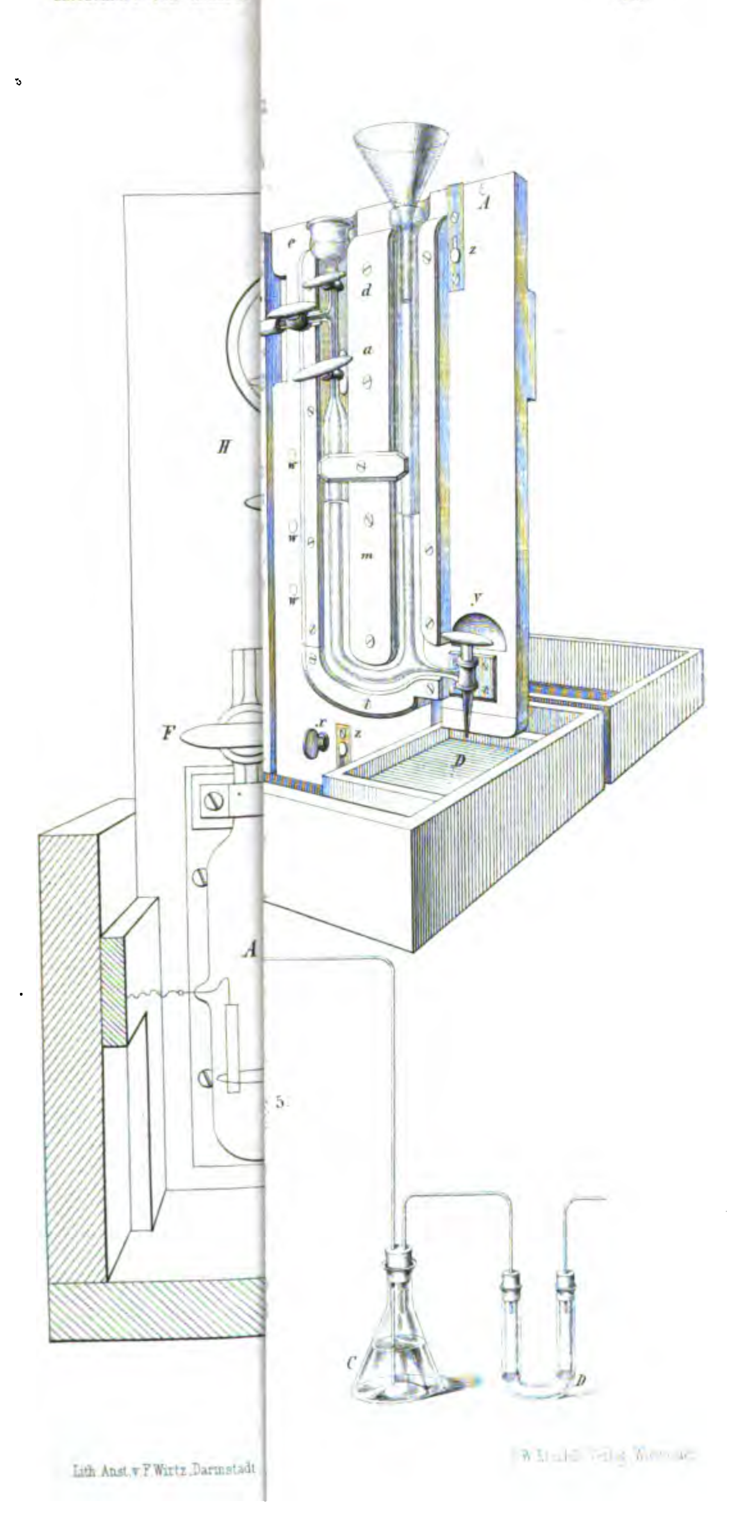
Aequivalentgewicht des Ceriums. C. Rammelsberg**) hat gelegentlich einer Arbeit über die Cermetalle neuerdings Bestimmungen des Aequivalentgewichtes des Ceriums ausgeführt und dabei Zahlen erhalten, welche mit seinen früheren Bestimmungen***), wonach das Aequivalentgewicht des Ceriums = 46,072 (O = 8) ist, gut übereinstimmen.

*) Diese Zahlen beziehen sich auf O = 8; die von den Verfassern im Original mitgetheilten Zahlen sind doppelt so gross und beziehen sich auf Θ = 16.

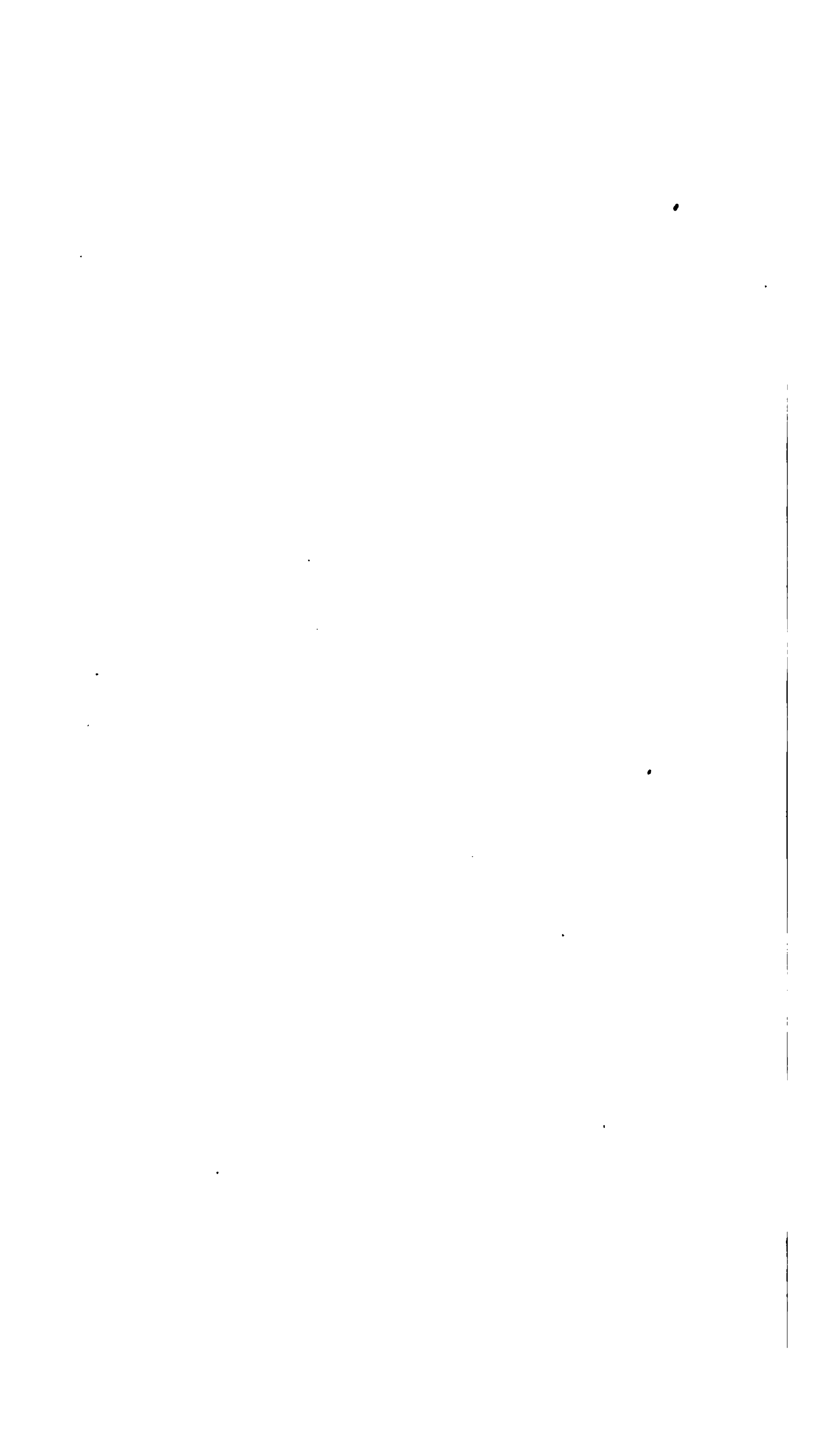
**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 6, 84.

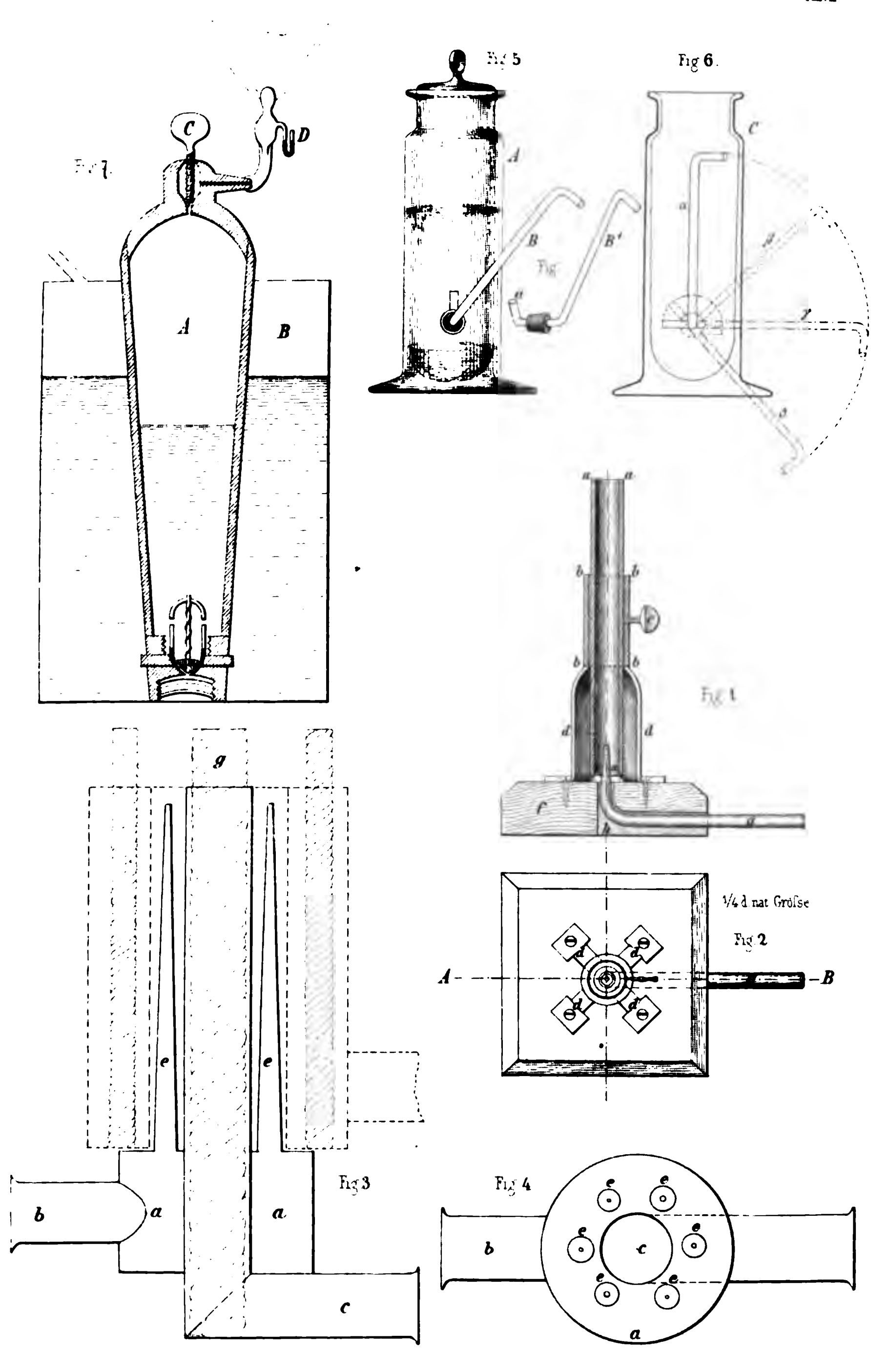
***) Vergl. diese Zeitschrift 8, 525.

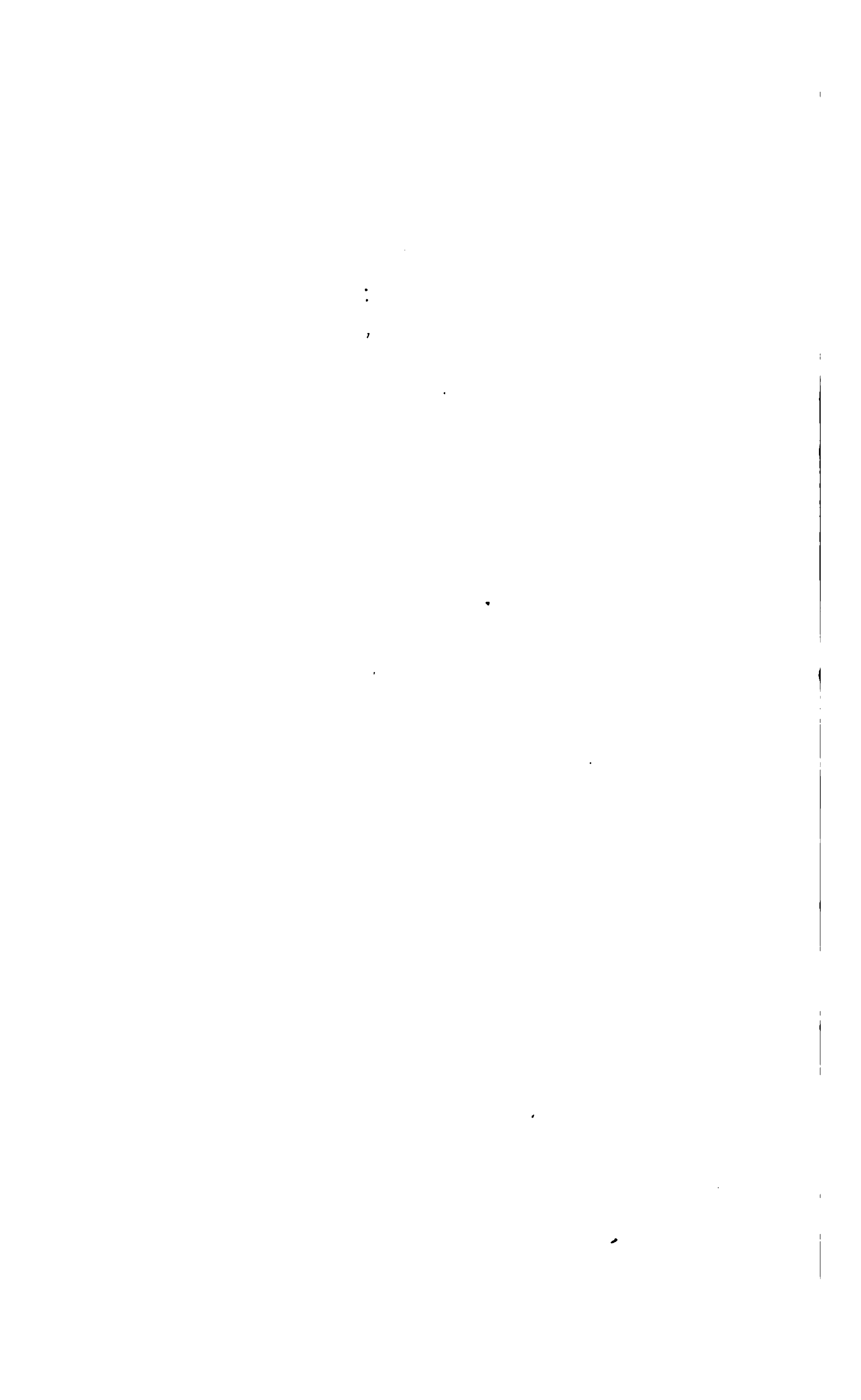
Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt




Fig 5
Fig 6.
Fig 1.
C
D
A
B
B'
Fig 1
1/4 d. nat Grösse
Fig 2
A
B
Fig 3
Fig 4
g
e
a
b
c
d



Catechusäure und Catechugerbsäure.

Von

Julius Löwe.

In dieser Zeitschrift **12**, 285 brachte ich eine Notiz über die Beziehungen zwischen Catechusäure und Catechugerbsäure, in welcher weiter nach den daselbst mitgetheilten Versuchen die Vermuthung ausgesprochen wurde, dass die Catechugerbsäure sich aus der Catechusäure bildet und dass beide genannte Körper nahe in derselben Beziehung zu einander stehen, wie Gallussäure und Gallusgerbsäure und die Differenz ihrer Zusammensetzung nur in n Mol. Wasser zu finden ist. Nach früheren Mittheilungen hielt ich die Catechugerbsäure für ein Oxydationsprodukt der Catechusäure, eine Ansicht, welche nach den folgenden Ergebnissen allerdings zu berichtigen wäre; allein noch weiter lässt sich aus ihnen zweifellos schliessen, dass die Catechugerbsäure so wenig wie die Gallusgerbsäure zu den Glycosiden im engeren Sinne zu zählen ist. — Da in nachstehender Arbeit sowohl die Catechusäure wie die Catechugerbsäure nach abgeänderten Darstellungsweisen gegen meine früheren Publicationen gewonnen wurde, so halte ich es des besseren Verständnisses wegen für geboten, die Gewinnungsarten beider den analytischen Resultaten voraus zu schicken.

Catechusäure.

1 Theil Würfel-Catechu wurde mit der 8—10 fachen Menge kalten destillirten Wassers übergossen und so lange unter zeitweisem Aufrühren in Berührung gelassen, bis die einzelnen festen Stücke völlig vergangen. Der unlöslich gebliebene gelblich weisse Schlamm von unreiner Catechusäure konnte so nach einigen Tagen auf einem Filter von Flanell gesammelt, mit Wasser abgewaschen und dann scharf ausgepresst werden. Der noch bei mässiger Wärme an der Luft abgetrocknete Pressrückstand kam darauf in einen geräumigen Kolben, welcher bis nahe zum Halse mit Essigäther angefüllt und im Wasserbade bis nahe zum Sieden des

Aethers erhitzt ward, worauf der Kolben fest verschlossen 12 Stunden der Abkühlung überlassen wurde. Der Aether war nach genannter Zeit klar, jedoch rothbraun gefärbt, enthielt gesammte Catechusäure nebst etwas Catechugerbsäure, welche sich leicht in Essigäther lösen, während ein rothbrauner, klebriger, kaum löslicher harzartiger Rückstand unverflüssigt blieb. Der Essigäther wurde durch ein kleines Filter von Flanell abgegossen, der Rückstand mehrmals mit Essigäther abgewaschen, darauf der Aether im Wasserbade völlig abdestillirt, dieser zweite Rückstand nach der Destillation in einer grösseren Menge heissen Wassers verflüssigt und die röthliche Lösung zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen erstarrte fast die ganze Lösung zu einem fast weissen Magma von Catechusäure, welche dann auf einem Filter von Flanell gesammelt, gut abgewaschen und darauf ausgepresst wurde.

Diese Methode der Darstellung der rohen Catechusäure führt ungleich schneller und leichter zum Ziele, als eine Reinigung des rohen Pressrückstandes mit heissem Wasser, da die in Essigäther unlöslichen klebrigen die Catechusäure begleitenden Körper so sehr eine Filtration erschweren, dass die Flüssigkeit durch die besten Filter nicht abläuft, und der grösste Theil der verflüssigten Säure in Folge der Abkühlung auf dem Filter krystallinisch erstarrt und so das Ablaufen der aufgegossenen Lösung vollständig hindert, wodurch einerseits Verlust an Säure andererseits vielfach andere Arbeiten entstehen. Der Rückstand von der Destillation des Essigäthers, nach Lösung des ersten Pressrückstandes in Essigäther, in heissem Wasser aufgenommen, filtrirt sich hingegen durch Papierfilter höchst leicht, da alle klebenden Substanzen entfernt sind, und ist deshalb dieses Verfahren in jeder Beziehung für die Darstellung der Catechusäure zu empfehlen.

Zur Darstellung einer für die Analyse reinen Catechusäure kann man die nach vorstehender Art gewonnene Säure im getrockneten Zustande in Aether auflösen und nach Abzug des ätherischen Lösungsmittels den Rückstand mehrmals aus Wasser umkrystallisiren, oder man benutzt die von mir schon früher angegebene Methode der Reinigung mittelst Fällung von mit Essigsäure angesäuerter Bleilösung, da das Bleisalz der Catechusäure leicht von Essigsäure aufgenommen wird, während die Bleiverbindungen der Verunreinigungen meist ungelöst zurückbleiben, darauf Abscheidung des Bleis aus dem Filtrate mittelst Schwefelwasserstoffgases und öftere Umkrystallisation des so gewonnenen Produktes aus heissem Wasser. — Schon früher habe ich die analytischen Ergebnisse der völlig

reinen Catechusäure zur Mittheilung gebracht, allein es kam mir jüngst der Zweifel, ob der Ausgangspunkt, welchen ich damals für die zu analysirende Substanz gewählt hatte, ein nach der gefundenen Zusammensetzung für die Formel günstiger gewesen. Es wurde bei den früheren Analysen von der bei 100 °C. getrockneten Substanz die Zusammensetzung der Catechusäure ermittelt, allein es blieb doch fraglich, ob die Säure diese Temperatur ohne, wenn auch nur leichte, Veränderung aushält, die immerhin wesentlich auf das Resultat einwirkt, — und die vielen Formeln, welche von anderen Forschern über die Catechusäure aufgestellt wurden, konnten in diesem Punkte weit leichter ihre Erklärung finden, als in der Annahme unreiner Substanz oder nicht richtig ermittelter Zahlen in Folge der Ausführung der Analyse. Den Schmelzpunkt der Substanz als Ausgangspunkt für die Analyse zu wählen, erschien um so bedenklicher, weil bei diesem die Veränderungen der Catechusäure noch viel eingreifender sind, wie dieses im Späteren seine Erwähnung findet. Ich zog es deshalb vor, die nur längere Zeit neben Schwefelsäure getrocknete Substanz in der Untersuchung Anwendung finden zu lassen. Zu diesem Zwecke wurde die frisch umkrystallisirte Catechusäure auf einem Filter von gebrauchter Leinwand, welche nicht leicht Fasern abgibt, gesammelt, scharf ausgepresst, die Stücke mit Hülfe des Platinspatels auf Uhrgläsern gesammelt, unter dem Exsiccator neben eine grössere Menge von Schwefelsäure aufgestellt, nach dem Abtrocknen fein zerrieben und in diesem vertheilten Zustande den austrocknenden Einwirkungen der conc. Schwefelsäure des Exsiccators noch mehrere Wochen ausgesetzt. Wie aus den nachstehenden analytischen Ergebnissen ersichtlich, kann die Catechusäure in zwei Formen auftreten, welche sich jedoch nur unterscheiden durch 1 Mol. Wasser und von denen ich hier die eine Form als Catechusäurehydrat, die andere als Catechusäure bezeichnen will. Eine krystallisirende Verbindung von anderer Zusammensetzung als die, welche mit vorstehender Deutung im Einklang stünde, habe ich bis jetzt in den verschiedenen Catechu-Arten nicht auffinden können, wenn schon Strecker auch Mittheilungen von einer zweiten Verbindung gebracht hat.

Catechusäurehydrat.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Genommene Substanz in Grm. =	0,300	0,287	0,316	0,359	0,253	0,252

Gefunden CO_2 in Grm.	= 0,612	0,587	0,645	0,727	0,516	0,514
C in Grm.	= 0,167	0,1601	0,176	0,1983	0,1408	0,1402
Procente	= 55,666	55,784	55,697	55,237	55,652	55,635
Gefunden H_2O in Grm.	= 0,134	0,133	0,146	0,160	0,113	0,111
H_2 in Grm.	= 0,015	0,0148	0,0163	0,018	0,0126	0,01234
Procente	= 5,00	5,122	5,160	5,00	5,000	4,900

Mittel.

C = 55,612 Proc.

H = 5,030 «

Diese procentische Zusammensetzung entspricht der Formel = $C_{15} H_{16} O_8$ wie nachstehende Berechnung ergibt:

		In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{15} \cdot 12$	= 180	= 55,555	55,617
H_{16}	= 16	= 4,939	5,030
$O_8 \cdot 16$	= 128	= 39,506	39,358
	324	100,000	100,000

Längere Zeit bei 100 ° C. getrocknet erlitten vorstehende Krystalle einen Gewichtsverlust im Mittel von 8,36 % also mehr wie 1 Mol. Feuchtigkeit und weniger als 2 Mol. = 11,11 %.

Catechusäure.

	I.	II.	III.	IV.
Genommene Substanz in Grm.	= 0,306	0,314	0,361	0,363
Gefunden CO_2 « «	= 0,656	0,673	0,772	0,776
C « «	= 0,179	0,1836	0,2106	0,2117
Procente	= 58,500	58,471	58,340	58,320
Gefunden H_2O « «	= 0,130	0,130	0,143	0,145
H_2 « «	= 0,0145	0,0145	0,016	0,0161
Procente	= 4,740	4,618	4,440	4,440

Mittel.

C = 58,408 Proc.

H = 4,560 «

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel = $C_{15} H_{14} O_7$, wie aus nachstehender Berechnung ersichtlich:

				In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{15 \cdot 12}$	=	180	=	58,823	58,408
H	=	14	=	4,575	4,560
$O_{7 \cdot 16}$	=	112	=	36,602	37,032
		306		100,000	100,000

Bei 100°C. längere Zeit getrocknet, erlitten die Krystalle einen Gewichtsverlust im Mittel von 4,31 % also weniger als 1 Mol. = 5,719 %. — Erhitzt man die eine oder die andere der vorstehenden Verbindungen gerade bis Schmelzung erfolgt (160 — 165 °C.), so sintert dieselbe zu einer gelben gummiartigen Masse zusammen, in der sich meist ein weisslicher Kern erkennen lässt. Bringt man sie darauf mit Wasser in Berührung, so löst sich ein Theil mit gelber Farbe auf, der andere erstarrt krystallinisch zu unveränderter Catechusäure. Die wässrige gelbe Auflösung gibt mit Leimlösung, Alkaloiden etc. Fällungen und zeigt ganz das Verhalten der Catechugerbsäure. Wurde die Substanz genannter Schmelztemperatur auf längere Zeit ausgesetzt, so zeigt sie keine merkliche Farbenveränderung, löst sich hingegen fast vollständig in Wasser ohne Ausscheidung von Catechusäure, die Lösung zeigt wieder alle Reactionen der Catechugerbsäure und trocknete neben Schwefelsäure zu einer gummiartigen, leicht abspringenden Masse aus vom Ansehen der Catechugerbsäure.

Aus angeführten Thatsachen scheint zweifellos zu folgen, dass die Catechusäure bei der Schmelztemperatur von 160—165 °C. unter Wasserverlust Veränderungen erleidet und Eigenschaften dabei annimmt, die ihr im ungeschmolzenen Zustande nicht zukommen, ja zwingend deuten sie darauf hin, sich die Catechugerbsäure aus der Catechusäure oder deren Hydrate durch Austritt von 1 oder 2 Mol. Wasser entstanden zu denken.

Bleiverbindung der Catechusäure.

Um das Resultat der vorstehenden Analysen der Catechusäure einer weiteren Controle zu unterziehen, erschien es geboten, die Zusammensetzung der Bleiverbindung der Catechusäure festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine frisch filtrirte wässrige Auflösung der reinen Catechusäure (Hydrat) in einem Kolben in kochendem Wasserbade erhitzt und so lange eine schwach mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Bleizucker einfiltrirt, als noch ein Niederschlag entstand. Es bildete sich bei der Vermischung beider Lösungen anfangs ein weissliches, flockiges, sich jedoch

schnell dichtendes, krystallinisches, licht zimmtfarbenes Praecipitat, während die über demselben stehende Flüssigkeit in Folge der Gegenwart der freien Essigsäure eine gelbliche Farbe annahm. Letztere wurde nach einiger Zeit abgegossen und der krystallinische Niederschlag nochmals durch heisses Wasser mit einem Gehalte von Bleizucker und wenig Essigsäure abgewaschen, darauf auf einem Filter gesammelt und nach dem Ablaufen hier längere Zeit mit heissem Weingeist ausgesüsst. Zum Abtrocknen genügte es das Filter sammt Niederschlag auf Fliesspapier auszubreiten und nach völliger Aufsaugung neben Schwefelsäure zu stellen. Der Niederschlag bestand unter dem Mikroskope aus derben Krystallen dem rhombischen Systeme angehörend, löste sich leicht in Essigsäure mit schwach gelblicher Farbe und zeigte, nach längerem Verweilen neben Schwefelsäure, nachstehende Zusammensetzung:

		I.	II.	III.
Genommene Substanz in Grm.	=	0,690	0,453	0,4984
Gefunden $\mathrm{CO_2}$ « «	=	0,871	0,568	0,626
C « «	=	0,2376	0,155	0,1708
Procente	=	34,440	34,220	34,270
Gefunden $\mathrm{H_2O}$ « «	=	0,170	0,108	0,116
$\mathrm{H_2}$ « «	=	0,019	0,120	0,013
Procente	=	2,754	2,650	2,609

Mittel.

C = 34,310 Proc.

H = 2,671 «

Bestimmung des Bleioxydes.

		I.	II.	III.	IV.	V.
Genommene Substanz in Grm.	=	0,782	0,919	0,928	0,770	1,158
Gefunden PbO « «	=	0,333	0,390	0,3946	0,329	0,4926
Procente	=	42,580	42,437	42,520	42,562	42,540

Mittel.

PbO = 42,528.

Vorstehende Zusammensetzung der Bleiverbindung der Catechusäure entspricht der Formel = $\mathrm{C_{15}\,H_{14}\,O_7\,PbO}$ oder $\mathrm{C_{15}\,H_{14}\,PbO_8}$, wie nachfolgende Berechnung ergibt:

				In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{15 \cdot 12}$	=	180	=	34,018	34,310
H_{14}	=	14	=	2,644	2,671
$O_{7 \cdot 16}$	=	112	=	21,167	20,491
PbO	=	223,14	=	42,171	42,528
		529,14		100,000	100,000

Die Analyse dieser Bleiverbindung bestätigt allerdings die aus der gefundenen Zusammensetzung der Catechusäure abgeleitete Formel = C_{15} H_{14} O_7 oder deren Hydrat = C_{15} H_{14} O_7, H_2 O. Bei dieser Verbindung traten somit die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff in denselben Verhältnissen auf, wie bei den Kohlehydraten.

Catechugerbsäure.

Aus meinen früheren über die Catechugerbsäure mitgetheilten Analysen wurde die Formel = C_{15} H_{14} O_6 abgeleitet und dabei im Mittel gefunden:

C	=	61,994	Proc.
H	=	4,869	«
O	=	33,137	«
		100,000	

Die Darstellung auch dieser Verbindung wurde wieder aufgenommen, um die früheren Ergebnisse zu prüfen, und war das Verfahren für deren Gewinnung diesmal nachstehendes:

Das wässrige Filtrat von der abgeschiedenen Catechusäure, wie es bei der Darstellung letzterer resultirt, wurde wiederholt mit Essigäther geschüttelt und die ätherischen Auszüge im Wasserbade abgezogen, darauf der syrupartige Rückstand von Gerbsäure in grösseren Mengen kalten Wassers aufgenommen und nach der Klärung durch Flanell filtrirt. In dieses wässrige Filtrat wurde so lange reines festes Kochsalz eingetragen, bis die Flüssigkeit damit gesättigt war und den weiteren Zusatz auch bei öfterem Schütteln und Stehen nicht mehr aufnahm. Der grössere Theil der Catechugerbsäure wird dabei sogleich, ein kleiner nach einigen Stunden abgeschieden, ein anderer Antheil bleibt hingegen in der Kochsalzlösung verflüssigt und kann dieser leicht durch Schütteln mit Essigäther entzogen werden. Die Fällung wurde mit gesättigter Kochsalzlösung abgewaschen, darauf in Essigäther gelöst, der Aether abdestillirt, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen und nach der Klärung beim

Erkalten nochmals filtrirt. Dieser wässrigen Auflösung wurde die reinere Gerbsäure durch abermaliges Schütteln mit Essigäther entzogen, der Essigäther abdestillirt, der Rückstand in möglichst wenig Wasser verflüssigt und zur Entfernung der Catechusäure mit viel Aether 2—3 mal geschüttelt und dann die so behandelte Lösung auf flache Schalen ausgegossen und zum Abdunsten und Austrocknen neben öfter zu wechselnde conc. Schwefelsäure gestellt. Nach Entfernung der Feuchtigkeit blieb die Catechugerbsäure in gummiartigen, hellrothen durchsichtigen Stücken zurück, die zerrieben ein zimmtfarbenes Pulver geben, welches sich leicht in Essigäther löst und von kaltem Wasser klar verflüssigt wird und in seinen Reactionen mit den früher bei dieser Gerbsäure angeführten zusammentrifft. Die analytischen Resultate waren folgende.

Catechugerbsäure aus Pegu-Catechu bei 120° getrocknet:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Genommene Substanz in Grm. =	0,3710	0,2786	0,3436	0,280	0,340
Gefunden €Θ_2 in Grm. =	0,8414	0,628	0,775	0,632	0,769
€ « « =	0,230	0,1713	0,2114	0,1724	0,2097
Procente =	61,995	61,500	61,526	61,560	61,677
Gefunden $H_2\Theta$ in Grm. =	0,150	0,112	0,107	0,108	0,135
H_2 « « =	0,01667	0,01245	0,01522	0,0120	0,015
Procente =	4,493	4,470	4,429	4,290	4,412

Mittel.

€ = 61,632 Proc.

H = 4,419 «

Catechugerbsäure aus Würfel-Catechu bei 120° C. getrocknet

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Genommene Substanz in Grm. =	0,332	0,3356	0,280	0,376	0,294	0,357
Gefunden €Θ_2 in Grm. =	0,755	0,760	0,639	0,858	0,666	0,815
€ « « =	0,206	0,2073	0.1743	0,234	0,1817	0,2223
Procente =	62,050	61,770	62,250	62,234	61,803	62,269
Gefunden $H_2\Theta$ in Grm. =	0,125	0,133	0,113	0,153	0,113	0,149
H_2 « « =	0,014	0,0148	0,0125	0,017	0,0126	0,0166
Procente =	4,217	4,410	4,470	4,520	4,286	4,650

Mittel.

$C = 62{,}063$ Proc.

$H = 4{,}426$ „

Catechugerbsaures Blei.

Die Lösungen der Catechugerbsäure geben mit Bleilösungen in der Wärme einen gelblich weissen Niederschlag, der jedoch an der Luft sich bald röthet und zuletzt ein kastanienbraunes Pulver darstellt. Die Versuche den Niederschlag in weingeistiger Lösung beständig zu erhalten und somit die Fällung in Weingeist auszuführen, oder den wässrigen Niederschlag bei Luftabschluss mit Weingeist gleich zu waschen etc. etc. führten alle zu demselben Ergebnisse. War somit auch durch diese Unbeständigkeit des Niederschlages nicht zu erwarten, dass die Analyse Zahlen ergeben würde, welche den obigen zur Controle dienen konnten und somit genau in den Rahmen passen, so waren doch annähernde Resultate schon erwünscht, um die Catechugerbsäure, gewonnen aus Catechu, mit der Catechugerbsäure, dargestellt aus Catechusäure, annähernd vergleichen zu können. Das durch viele Analysen gewonnene Mittel war nachstehendes:

$C = 35{,}740$

$H = 2{,}670$

$O = 19{,}790$

$PbO = 41{,}800$

100,000

Für diese Zusammensetzung könnte vielleicht die Formel $C_{15}\ H_{12}\ O_6\ PbO$ gewählt werden, wenn schon die Zusammensetzung hier aus angeführten Gründen nicht so zweifellos festzustellen war, als bei den anderen Untersuchungen. Aus angeführter Formel berechnet sich die Bleiverbindung wie nachstehend folgt:

		In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{15} \cdot 12$	= 180	= 35,21	35,740
H_{12}	= 12	= 2,35	2,670
$O_6 \cdot 16$	= 96	= 18,78	—
PbO	= 223,14	= 43,66	41,800
	511,14		

Aus den angeführten Analysen der freien Catechugerbsäure aus Catechu würde sich ebenfalls die Formel $C_{15}\ H_{12}\ O_6$ ableiten lassen, wie nachstehende Berechnung ergibt:

				In 100 Theilen:	Gefunden in Pegu-	und Würfel-Catechu
$C_{15 \cdot 12}$	=	180	=	62,500	61,622	62,063
H_{12}	=	12	=	4,170	4,419	4,426
$O_{6 \cdot 16}$	=	96	=	33,330	—	—
		288		100,000		

Catechugerbsäure dargestellt aus Catechusäure.

Die Darstellung dieses Derivates der Catechusäure habe ich bereits in der im Eingange dieser Arbeit angeführten Notiz mitgetheilt und sind deshalb hier nur noch die analytischen Belege beizufügen, welche als Unterlage der ausgesprochenen Ansicht dienen sollen, dass die Catechugerbsäure durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus der Catechusäure sich bildet. Nicht unerwähnt möchte ich noch lassen, dass beim Schütteln des vereinigten Inhaltes der im gesättigten Kochsalzbade erhitzten Röhren mit Aether, zur Entziehung der etwa unzersetzt gebliebenen Catechusäure, sich meist ein hellgelber syrupartiger Niederschlag bildet, welcher sich in kaltem Wasser nur schwer löst und deshalb leicht von der löslich gebliebenen Gerbsäure zu trennen ist. Die Zusammensetzung dieses Körpers lasse ich hier ebenfalls unter der Bezeichnung B folgen.

Der nach der Behandlung mit Aether in Wasser löslich gebliebene Theil, neben Schwefelsäure verdunstet, gab bei 120⁰ C. getrocknet nachstehende Resultate:

				I.	II.	III.
Genommene Substanz in Grm.			=	0,222	0,249	0,300
Gefunden CO_2	«	«	=	0,505	0,566	0,687
C	«	«	=	0,1378	0,1544	0,1874
Procente			=	62,072	62,008	62,470
Gefunden H_2O	«	«	=	0,084	0,104	0,0115
H_2	«	«	=	0,00934	0,0116	0,00127
Procente	«	«	=	4,208	4,660	4,240

Mittel.

C = 62,187 Proc.

H = 4,369 «

Formel = $C_{15} H_{12} O_6$.

Bleiverbindung der künstl. Catechugerbsäure aus Catechusäure.

Der Rest der vorstehend analysirten Catechugerbsäure aus Catechusäure wurde in Wasser gelöst, filtrirt und bei der Temperatur des sieden-

den Wasserbades in diese so lange eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von Bleizucker eingegossen, als noch eine Fällung entstand. Der Niederschlag war gelblich weiss, röthete sich jedoch auf einem Filter gesammelt in Bälde und liess nach längerem Auswaschen mit Weingeist einen dunklen Rückstand, welcher nach dem Austrocknen auf Fliesspapier zuletzt neben Schwefelsäure ein kastanienbraunes Pulver darstellt, im Ansehen der Bleiverbindung der Catechugerbsäure aus Catechu zum Verwechseln ähnlich. Auch hier gab der Versuch: das Bleisalz in weingeistiger Lösung darzustellen, dasselbe negative Resultat. Der Niederschlag lieferte im Mittel aus mehreren Analysen nachstehendes Ergebniss:

Bleiverbindung der Catechugerbsäure aus Catechu.

C	= 36,00	35,740
H	= 2,67	2,670
O	= 21,33	19,790
PbO	= 40,00	41,800
	100,000	100,000

Formel C_{15} H_{12} O_6 PbO.

Wie aus vorstehenden Angaben ersichtlich, zeigen beide Bleiverbindungen allerdings Beziehungen zu einander, was schon aus dem gleichen Verhalten beider Niederschläge zu vermuthen war und dürfte daraus eine Identität beider sich weiter folgern lassen. —

B.

Durch Aether gefällter Theil bei 120⁰ C. getrocknet.

		I.	II.
Genommene Substanz in Grm.	=	0,496	0,287
Gefunden CO_2 « «	=	1,130	0,656
C « «	=	0,3082	0,179
Procente	=	62,140	62,370
Gefunden H_2O « «	=	0,209	0,118
H_2 « «	=	0,0232	0,0131
Procente	=	4,680	4,565

Mittel.

C = 62,255

H = 4,623

Auch dieser Theil schliesst sich in seiner Zusammensetzung der Formel C_{15} H_{12} O_6 an und lässt vermuthen, dass die Catechugerbsäure bei andauernder Temperatur in kaltem Wasser schwer löslich wird. Von

heissem Wasser wird dieser Theil hingegen leicht aufgenommen, scheidet sich jedoch meist beim Erkalten der Lösung wieder aus. Der löslich gebliebene Theil zeigt das Verhalten der Catechugerbsäure in allen Reactionen. Bei der Gallusgerbsäure beobachtet man öfters eine ähnliche Erscheinung. — Die in meiner früheren Arbeit der Catechugerbsäure gegebene Formel $= \text{Є}_{15}\ H_{14}\ \Theta_6$ glaube ich heute nach den erlangten Thatsachen in die Formel $= \text{Є}_{15}\ H_{12}\ \Theta_6$ umgestalten zu dürfen, da sich letztere allen Ergebnissen ungezwungen anschliesst und aus ihr weiter ersichtlich wird, dass sie sich von der Catechusäure, aus der sie fast zweifellos entsteht, nur durch 1 Mol. Wasser unterscheidet.

Zur bessern Uebersicht stelle ich schliesslich die untersuchten Verbindungen nach ihren Formeln zusammen:

Hydrat der Catechusäure	$= \text{Є}_{15}\ H_{16}\ \Theta_8$
Catechusäure	$= \text{Є}_{15}\ H_{14}\ \Theta_7$
Bleiverbindung der Catechusäure	$= \text{Є}_{15}\ H_{14}\ \text{Pb}\Theta_8$
Catechugerbsäure	$= \text{Є}_{15}\ H_{12}\ \Theta_6$.

Frankfurt a. M., Februar 1874.

Ueber schwefelsaures Eisenoxydul-Natron.

Von

E. Biltz.

Im letzten Heft des vorigen Jahrgangs dieser Zeitschrift (**12**, 373) macht F. Mohr die Mittheilung, dass ihm von unbekannter Hand ein neues Eisendoppelsalz von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} NaO, SO_3 \\ FeO, SO_3 \end{matrix}\right\} 4\ HO = 183$$

in lichtblauen Krystallen zugesandt worden sei, dessen wirklicher Eisengehalt mit dieser Formel gut stimme; dass sich aber dieses Doppelsalz nach seinen Versuchen durch Krystallisation nicht von constanter Zusammensetzung herstellen lasse.

Dasselbe Salz hat Graeger schon vor mehreren Jahren dargestellt, im N. Jahrbuch für Pharmacie 1872, S. 129 beschrieben und warm empfohlen. Das Salz wird aber nach Graeger's Vorschrift, die ich weiter unten ausführlich geben will, nicht durch gewöhnliche Krystalli-

sation dargestellt, sondern durch Einkochen seiner concentrirten Lösung bis zu einem gewissen Punkte, wobei man es in krystallinischer Form, und nach dem Trocknen als ein kaum bläulich gefärbtes, weisses, sandig-krystallinisches Pulver erhält. Ich sandte Proben davon an Mohr, er ist aber der Meinung, dass gerade diese Form keine Garantie für seine richtige Zusammensetzung geben könne.

Indessen, dem widersprechen doch die Erfahrungen von Graeger und von mir, indem das Salz bei mehrmaligen Darstellungen nur solche Abweichungen zeigte, welche durchaus im Bereiche der Beobachtungsfehler liegen, wie ich dies unten anführen will. Dabei ist die Haltbarkeit dieses Doppelsalzes eine ganz vorzügliche, sowohl an offener Luft, als im verschlossenen Glase, und ich meine, dass dies unter Anderem gerade seiner Form zu verdanken ist. Denn es schliesst in dieser Form keine Mutterlauge ein, deren Wassergehalt bei krystallisirten Salzen den Werth derselben meist um 2 bis 3 Procent herabdrückt, dabei zugleich der eigentliche Verderber der Eisenoxydulsalze ist, und sich nicht mit Sicherheit entfernen lässt, wenn diese Salze beim Erwärmen auch unbestimmte Mengen ihres Krystallwassers verlieren. Gerade das ist aber eine weitere vorzügliche Eigenschaft des Graeger'schen Doppelsalzes, dass sich dasselbe bei 100° C. austrocknen lässt, ohne von seinem Krystallwasser zu verlieren.

Es schien wünschenswerth, ein solches haltbares Eisenoxydulsalz zu besitzen, seit nachgewiesen wurde, dass das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon in der Chlorimetrie nicht anwendbar ist (diese Zeitschrift **11**, 103). Wohl aus diesem Grunde ist Graeger bemüht gewesen, ein anderes an dessen Stelle zu setzen; seine Arbeit handelt a. a. O. dergleichen Doppelsalze mit Kali, Natron, Magnesia, Zinkoxyd ab. Er hat sich aber namentlich brieflich gegen mich entschieden für das Natrondoppelsalz ausgesprochen.

Die sehr einfache, natürlich aber an gewisse Cautelen gebundene Bereitungsweise ist folgende.

Man löst besten krystallisirten Eisenvitriol unter Zusatz von 2 Procent verdünnter Schwefelsäure in seinem gleichen Gewicht Wasser heiss auf und schüttet sein Aequivalent krystallisirtes schwefelsaures Natron hinzu (auf 88,8 Theile Eisenvitriol also 100 Theile des letzteren). Hierauf bringt man das Ganze zum Kochen, und lässt nun bei gelindem Kochen und fortdauerndem Rühren eindampfen. Bald wird sich das Doppelsalz krystallinisch abscheiden, und bei fortdauerndem Kochen an

Menge zunehmen; man dampft indessen nur so weit ab, bis noch ziemlich viel Flüssigkeit vorhanden ist, nimmt vom Feuer und rührt bis zum Erkalten. Sodann giesst man die Flüssigkeit ab (ihr Verlust ist bei diesen billigen Materialien ohne Bedeutung), bringt den gleichförmigen Salzbrei auf einen Trichter, dessen Spitze durch ein kleines genässtes gut anschliessendes Filter geschlossen ist, entfernt die anhängende Lauge durch Absaugen und gibt noch kleine Mengen Wasser auf, um die saure Lauge vollständig zu deplaciren. Hierauf wird das möglichst trocken gesogene Krystallpulver zwischen Fliesspapier gepresst, an warmer Stubenluft getrocknet und nun erst in's Wasserbad gebracht, wo es bald zu einem sandig krystallinischen Pulver austrocknet, von weisser Farbe mit einem schwachen Stich in's Bläuliche. Ist der verwandte Eisenvitriol nicht frisch bereitet, oder nicht gut erhalten, so setzt man zweckmässig während des Einkochens eine kleine Menge wässriger, schwefliger Säure zu. Die Beschreibung der Darstellung klingt umständlicher, als die Arbeit selbst ist, welche bis zum Trocknen kaum eine Stunde in Anspruch nimmt.

Das Doppelsalz hat also die Formel $NaO\ SO_3, FeO\ SO_3 + 4\ HO$, und dieser Wassergehalt bleibt ihm auch bei der Erhitzung auf 100° C., so dass es bei erneutem Gebrauch wiederholt im Wasserbade ausgetrocknet werden kann, wenn es durch längere Aufbewahrung eine Spur Feuchtigkeit angezogen haben sollte. Nur bei der Bereitung darf das noch nasse Salz nicht sofort in's Dampfbad genommen werden; dann ist es aber unveränderlich. Die Formel verlangt 15,3 Procent Eisen. Das mir von Graeger vor zwei Jahren übersandte Salz ergab damals 15,290, kürzlich untersucht 15,296; von zwei neuen Bereitungen einmal 15,272, das andere Mal 15,308. Diese Zahlen unter sich, so wie ihre Abweichung von der theoretischen Zahl zeigen Differenzen, welche durchaus nur innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler liegen; das Doppelsalz muss entschieden als constant angesehen werden, sobald es auf die angegebene Weise bereitet wird.

Glaubt man also, eines so beständigen Eisenoxydulsalzes für gewisse Zwecke zu bedürfen, so möchte das Graeger'sche schwefelsaure Eisenoxydul-Natron vorzugsweise der Beachtung werth sein.

Solche Zwecke sind unter Anderm diejenigen, für welche man einer grösseren Anzahl einzelner zuverlässiger Eisenoxydulmengen zu gleicher Zeit bedarf, um die Wirkung einer Anzahl Chlorkalkproben aufzunehmen; für diese Fälle würde es lästig sein, zu jeder Probe einzeln Eisendraht

aufzulösen, selbst wenn dieser in abgewogenen Stücken zur Hand wäre. Die Auflösung einer gewissen Menge Eisendraht ist ebenfalls zeitraubend und lästig, diese Lösung wird daher zweckmässig durch eine Lösung des haltbaren Doppelsalzes ersetzt. Allein man kann zum Zweck einer grösseren Anzahl gleichzeitiger Analysen auch dieser angezweifelten Doppelsalze entbehren, wenn man zuerst den Gehalt der angefertigten Chamäleonlösung durch Eisendraht oder Oxalsäure feststellt, und nun mittelst dieser titrirten Chamäleonlösung den Oxydulwerth einer zu den Proben in grösserer Menge angefertigten Eisenvitriollösung bestimmt.

Auch dieser Vorschlag rührt von Graeger her. Für eine Reihe gleichzeitiger Versuche löst man sich also die genügende Menge Eisenvitriol, wie man ihn gerade hat, im Verhältniss etwa 1 : 10 in Wasser, säuert diese Lösung stark an (auf jeden Gramm Eisenvitriol mindestens 2 Gramm fünffach verdünnte Schwefelsäure), und bestimmt nun von 10 CC. dieser Lösung deren Oxydulwerth durch die bereits titrirte Chamäleonlösung. Alsdann verwendet man zu den vorzunehmenden Proben diese Eisenvitriollösung, deren Oxydulwerth für je 10 CC. man nun genau kennt.

Diesen Oxydulwerth behält eine solche stark angesäuerte Eisenvitriollösung mehrere Tage ganz unverändert. Bei dieserhalb von mir angestellten Versuchen erforderten 10 CC. einer solchen am 1. bis 3. Tage jedesmal genau 21,4 CC. Chamäleon, am 6. Tage 21,35 CC., am 13. Tage 20,8 CC., am 32. Tage 20,0 CC., wobei selbstverständlich der Titer des Chamäleon mehrmals controlirt worden war, sich aber nicht verändert hatte. Der Minderverbrauch betrug also drei Tage lang Null, am 6. Tage 0,05 CC., am 13. Tage 0,6 CC., am 32. Tage 1,4 CC.

Eine nicht angesäuerte Eisenvitriollösung hatte schon am 3. Tage gelblichen Absatz und 0,15 CC. Minderverbrauch, am 6. Tage 0,4 CC., am 13. Tage 1,0 CC., am 32. Tage 1,6 CC. Minderverbrauch an Chamäleon. Die geringere Abnahme vom 13. bis 32. Tage erklärt sich wohl einfach und positiv daraus, dass durch die zunehmende Abscheidung des gelben basischen Eisenoxydsalzes die restirende Eisenvitriollösung sauer geworden war, und dieser Säuregehalt die raschere Oxydation verhindert hatte.

Daraus erklärt sich auch ferner, dass bei der Bereitung des Eisenvitriols der Zusatz von Schwefelsäure zu der eben filtrirenden Lauge so geschehen muss, dass man diese Lauge in die — etwas verdünnte — reine Schwefelsäure hineinfiltrirt, und nicht die letztere erst zum Filtrat

hinzusetzt, weil der Zusatz der Schwefelsäure nicht die Ausscheidung, sondern die Bildung basischen Oxydsalzes verhindert. Bonsdorff, welcher diesen Zusatz zuerst empfohlen, gibt nämlich zwar das Verfahren richtig an, nicht aber den Grund desselben. Die vom überschüssigen Eisen, und mit demselben ganz gesättigt abfiltrirende Eisenvitriollösung enthält durchaus nur neutrales schwefelsaures Eisenoxydul, und zieht sehr bald auf der Oberfläche eine Haut von basischem Oxydsalz, wenn man die Lauge nicht in die freie Säure hineinfiltrirt. Die Analyse beweist, dass ein solcher Oxydgehalt in der eben filtrirenden Lauge nicht vorhanden ist, und dass die sich beimischende freie Säure also nicht die Ausscheidung, sondern die Bildung basischen Oxydsalzes verhindert. Es ist deshalb fehlerhaft, wenn einzelne Vorschriften (wie die der Pharm. Boruss. VII.) diesen Zusatz von Säure erst nach vollendeter Filtration geschehen lassen.*)

Ueber eine Vereinfachung der Bunsen'schen Methode der Harnstoff-Bestimmung.

Von

G. Bunge.

Unter allen Methoden, welche bisher zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffes in Vorschlag gebracht worden sind, ist bekanntlich die Bunsen'sche**) diejenige, welche sich als die genaueste und zuverlässigste bewährt hat. Dennoch ist diese Methode bei physiologischen Versuchen bisher nur wenig angewandt worden und zwar hauptsächlich nur aus

*) Anm. Auch die Chamäleonlösung ist haltbarer, als man gewöhnlich annimmt, vorausgesetzt, dass sie aus einem übermangansauren Kali angefertigt war, welches kein Chlorkalium enthält, und also in verdünnter Schwefelsäure gelöst und gekocht kein Chlor entwickelt. Eine Lösung solchen reinen übermangansauren Kalis (1:200) stand bei mir in halbgefüllter Flasche mit Glasstopfen, übrigens nur gegen Staub verwahrt, über ein Jahr im Keller; 0,3 Eisendraht verlangte von derselben am 8. März 1873 = 33,3 CC., am 15. März 1874 = 33,95 CC. Man wird sich allerdings, und besonders bei Aufbewahrung in Stubentemperatur resp. in staubiger Atmosphäre, immer lieber von Neuem ihres Titers versichern, allein man sollte doch ganz allgemein die Verwendung unreinen Salzes, oder der rohen Lauge von der Bereitung, ausschliessen.

) Annal. d. Chem. u. Pharm. 1848. **65, 375.

dem Grunde, weil sie unter allen Methoden die umständlichste und zeitraubendste ist.

Die zeitraubendsten Operationen sind dabei 1) die vielen Wägungen — jede Bestimmung erfordert ihrer nicht weniger als acht —, 2) das Auswaschen des voluminösen Barytniederschlages und 3) das mechanische Ablösen des kohlensauren Baryts von der Wandung des Glasrohrs. — Alle diese Operationen lassen sich umgehen, ohne dass die Genauigkeit der Methode darunter erheblich leidet.

Die vielen Wägungen und das Auswaschen des Barytniederschlages umgeht man dadurch, dass man ein gemessenes Harnvolumen mit einem gemessenen Volumen der ammoniakalischen Chlorbaryumlösung zusammenbringt, durch ein trockenes Filter filtrirt und von dem Filtrate ein gemessenes Volumen in das Glasrohr bringt. Man begeht hierbei allerdings im Princip einen Fehler; denn wenn man z. B. 100 CC. Harn mit 50 CC. Chlorbaryumlösung zusammengebracht hat, so entsprechen 15 CC. des Filtrates nicht genau 10 CC. Harn, sondern einer etwas grösseren Menge, weil beim Herausfallen des Niederschlages eine Verminderung des Volumens der Lösung stattfindet, 15 CC. also etwas mehr als $^1/_{10}$ des Gesammtvolumens ausmachen. Dieser Fehler aber ist, wie die unten angeführten Zahlen zeigen, ein sehr geringer.

Das oft sehr zeitraubende mechanische Ablösen des kohlensauren Baryts von den Wandungen des Glasrohrs umgeht man folgendermaassen. Nachdem der Inhalt des Glasrohrs auf ein Filter gegossen worden, wird das Rohr mit kleinen Mengen destillirten Wassers so lange ausgespült, bis das Filtrat eine Silberlösung nicht mehr trübt. Darauf wird der auf dem Filter gesammelte kohlensaure Baryt in ein Becherglas gespritzt und in Salzsäure gelöst; der kohlensaure Baryt, welcher noch an der Wandung der Röhre haftet, wird gleichfalls durch Eingiessen von verdünnter Salzsäure gelöst; die beiden Lösungen werden vereinigt und, falls ein Glassplitter in denselben wahrnehmbar ist, filtrirt. Aus dem Filtrate wird der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, der auf einem Filter ausgewaschene schwefelsaure Baryt in einem kleinen Platintiegel geglüht und gewogen. Schultzen und Nencki*) führten bei ihrer Harnstoffbestimmung bloss den fest an der Wandung des Glasrohrs haftenden Theil des kohlensauren Baryts in die schwefelsaure Verbindung über. Auf diese Weise ist die Arbeit natürlich die doppelte. Es muss schon

*) Zeitschr. f. Biologie 8, 141.

aus dem Grunde die ganze Menge des kohlensauren Baryts in Salzsäure gelöst werden, weil man nur so vollkommen sicher sein kann, keine Glassplitter mitzuwägen.

Um die Resultate der oben vorgeschlagenen, einfacheren, maassanalytischen Methode mit denen der genaueren gewichtsanalytischen zu vergleichen, habe ich folgenden Versuch ausgeführt:

100 CC. Menschenharn wurden in einem Glasballon gewogen; das Gewicht dieser Harnmenge betrug 102,5037 Grm. Es wurden darauf zu dem Harn in denselben Ballon 50 CC. der ammoniakalischen Chlorbaryumlösung gebracht; die Gewichtszunahme betrug 61,3493 Grm. Nachdem die Flüssigkeit umgeschüttelt worden und der Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde durch ein trockenes, gewogenes Filter filtrirt. Von dem Filtrate wurden 15 CC. direct mit der von aussen sorgfältig getrockneten Pipette in das am einen Ende zugeschmolzene und nebst einigen Stücken Chlorbaryum gewogene Glasrohr gebracht. — Beim Ausfliessen der Flüssigkeit aus der bis nahe zum unteren Ende des Glasrohrs hinabgesenkten Spitze der Pipette wird das Glasrohr schief gehalten, und die Pipette allmählich in dem Maasse, als das Rohr sich füllt, herausgezogen, wodurch alles Spritzen vermieden wird und der obere Theil des Rohres völlig trocken bleibt. — Darauf wurde die Gewichtszunahme des Glasrohrs bestimmt, indem dasselbe mittelst eines Platindrahtes an dem über der Wagschale befindlichen Haken aufgehängt wurde: das Gewicht der 15 CC. Harnbarytmischung betrug 16,2428 Grm. Darauf wurde die Röhre zugeschmolzen und während des Erhitzens derselben der Barytniederschlag aus dem Ballon vollständig auf das gewogene Filter gebracht und ausgewaschen: das Gewicht desselben nach vorhergegangenem Trocknen bei 100° C. betrug 1,8576 Grm. Das Gewicht des im Glasrohr gebildeten kohlensauren und in schwefelsauren übergeführten Baryts betrug 1,0600 Grm. Nehmen wir nun an, dass die 15 CC. Harnbarytmischung 10 CC. Harn entsprechen, so hatten also diese 1,0600 $Ba\,SO_4 = 0{,}2730\ \overset{+}{U}$ geliefert:

100 CC. Harn enthielten somit 2,730 $\overset{+}{U}$.

Bei der Berechnung nach allen ausgeführten Gewichtsbestimmungen findet man für 100 CC. Harn:

$$\frac{0{,}2730 \,.\, (102{,}5037 + 61{,}3493 - 1{,}8376)}{16{,}2428} = 2{,}723\ \overset{+}{U}.$$

Ich habe also mit einer einzigen Wägung nahezu dasselbe Resultat erhalten wie mit 8 Wägungen.

Bei einer zweiten Bestimmung betrug das Gewicht von 15 CC. desselben Filtrates 16,2386 Grm.; daraus wurden erhalten 1,0467 $BaSO_4 = 0,2695 \overset{+}{U}$.

100 CC. Harn enthielten somit 2,695 $\overset{+}{U}$.

Bei der Berechnung nach allen Gewichtsbestimmungen findet man für 100 CC. Harn:

$$\frac{0,2695 \cdot (102,5037 + 61,3493 - 1,8376)}{16,2386} = 2,689 \overset{+}{U}.$$

Wie oben bereits a priori auseinandergesetzt wurde, mussten die Resultate der maassanalytischen Bestimmungen etwas höher ausfallen als die gewichtsanalytischen. Den Grund und die Grösse dieses Fehlers überschaut man am klarsten und einfachsten folgendermaassen: wir haben angenommen, dass 15 CC. der Harnbarytmischung, deren Gewicht in dem einen Falle **16,2428**, in dem andern **16,2386** Grm. betrug, $^1/_{10}$ von der Gesammtmenge der Harnbarytmischung ausmachen, somit 10 CC. Harn entsprechen; in Wirklichkeit aber beträgt das Gesammtgewicht der Harnbarytmischung 102,5057 + 61,3493 — 1,8376 = 162,0154 Grm.; $^1/_{10}$ derselben wiegt also nur **16,2015** Grm. Der Fehler ist also ein sehr geringer; er tritt erst in der vierten Stelle hervor.

Es scheint daher nach diesem Versuche, dass der durch die Anwendung der maassanalytischen Methode begangene Fehler im Vergleiche zu den andern Fehlern dieser Harnstoffbestimmung gar nicht in Betracht kommt. Wir können uns also 7 Wägungen, das Auswaschen eines voluminösen Niederschlages und eine ziemlich zeitraubende Berechnung ersparen, ohne dass die Genauigkeit der Bestimmung in beachtenswerther Weise darunter leidet.

Es ist hierbei jedoch zu berücksichtigen, dass der Fehler um so grösser ausfallen wird, je reicher der Harn an Phosphorsäure, Schwefelsäure und Harnsäure ist, je bedeutender also die durch das Herausfallen des Barytniederschlages bewirkte Volumverminderung der Flüssigkeit. Für genauere Analysen concentrirter, an den genannten Säuren reicher Harne, wird daher die gewichtsanalytische Methode stets beizubehalten sein.

Ueberhaupt kann die Genauigkeit der maassanalytischen Methode durch diesen einen hier mitgetheilten Versuch nicht als festgestellt angesehen werden. Ich habe es indessen dennoch für nicht ganz nutzlos

erachtet, diesen Versuch schon jetzt der Oeffentlichkeit zu übergeben, da ich nicht weiss, wann ich die Zeit dazu finden werde, die ursprünglich geplanten weiteren Versuche zur Ausführung zu bringen.

Zu der grossen Umständlichkeit der Bunsen'schen Methode gesellt sich als zweiter Grund, welcher der Anwendung derselben zu physiologischen Zwecken bisher im Wege gestanden, die Gefahr des Zerspringens der Röhren bei der von Bunsen angegebenen Temperatur von 210 bis 240° C., wodurch leicht ganze Versuchsreihen vernichtet werden können. Schultzen und Nencki haben bereits angegeben (l. c. p. 141), dass eine Temperatur von 200° C. in den meisten Fällen genügt, um in 5 bis 6 Stunden die Umwandlung des $\overset{+}{U}$ in kohlensaures Ammon zu vollenden. Auch ich habe bei meinen Bestimmungen die Temperatur nie höher gesteigert. Dass dieselbe zur vollständigen Umwandlung hinreicht, geht aus den folgenden Versuchen hervor, welche ich mit vollkommen reinem Harnstoff anstellte, den ich aus Menschenharn dargestellt hatte. Die Röhren wurden 5 Stunden lang auf 200° C. erhitzt. Diese Versuche mögen zugleich als Belege dafür dienen, dass man bei der Ueberführung des kohlensauren Baryts in schwefelsauren nach der oben angegebenen Methode sehr befriedigende Resultate erhält:

$$0,2849\ \overset{+}{U} \text{ gaben } 1,1016\ Ba\,SO_4 = 0,2837\ \overset{+}{U}.$$

$$0,7335\ \overset{+}{U} \text{ gaben } 2,8420\ Ba\,SO_4 = 0,7318\ \overset{+}{U}.$$

Dorpat, 12. März 1874.

Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Von

Dr. A. Hilger.

I. Zum Nachweise der selenigen und tellurigen Säure.

Bei einer Versuchsreihe über die Schwefelverbindungen des Selens, welche Herr Dr. v. Gerichten in meinem Laboratorium ausführte, wurde ein charakteristisches Verhalten der selenigen Säure gegenüber Magnesiasalzen beobachtet, darin bestehend, dass Lösungen von seleniger

Säure oder selenigsauren Alkalien bei Gegenwart von überschüssigem Chlorammonium durch Chlormagnesium oder schwefelsaure Magnesia und Ammoniak gefällt werden und zwar vollständig. Die Fällung tritt selten sofort ein, sondern erst beim längeren Stehen; durch heftiges Schütteln oder Reiben an den Glaswandungen wird dieselbe beschleunigt.

Der Niederschlag besitzt krystallinische Beschaffenheit und bildet beim längeren Stehen wohl ausgebildete Krystallisationen, welche bei der Beobachtung mit Hülfe des Mikroskopes vollständig mit den charakteristischen Krystallen der phosphorsauren Ammonmagnesia übereinstimmen. Besonders sind es die Sargdeckel ähnlichen Krystalle, welche hier sehr deutlich zur Ausbildung gelangen.

Der Niederschlag ist leicht löslich in Essigsäure und den gewöhnlichen Mineralsäuren, er enthält selenige Säure, Ammon und Magnesia. Bestimmte Anhaltspunkte über die Zusammensetzung dieser Fällung, sowie deren allenfallsige Brauchbarkeit bei quantitativen Bestimmungen des Selen's fehlen mir bis jetzt, werden jedoch in einer späteren Mittheilung, wenn ausführlichere Versuche vollendet sind, folgen.

Jedenfalls lässt sich dieses Verhalten benutzen, um selenige Säure von Selensäure, schwefeliger Säure, Tellursäure, Schwefelsäure zu trennen, resp. aus Lösungen abzuscheiden, weil die genannten Säuren durch Magnesiasalze und Ammon bei Gegenwart von Chlorammonium nicht zur Abscheidung gelangen.

Der Gedanke lag nahe, auch die tellurige Säure in derselben Richtung zu prüfen, was auch geschah und das Resultat lieferte, dass tellurige Säure und tellurigsaure Alkalien sich gegenüber Magnesiasalzen und Ammon wie die selenige Säure verhalten, nur mit dem Unterschiede, dass der Niederschlag keine krystallinische Beschaffenheit besitzt. Auch die näheren Verhältnisse dieser Fällung werden wie die der selenigen Säure weiter verfolgt und sollen auch darüber später ausführlichere Mittheilungen gemacht werden.

II. Ueber den Nachweis der Verbindungen von Phosphorsäure und Oxalsäure mit Calcium, Magnesium, Baryum, Strontium, Eisen in dem Schwefelammonium- oder Ammonniederschlage bei qualitativen Analysen.

Die Nachweisung der genannten Verbindungen im Schwefelammoniumniederschlage oder der Ammonfällung in saueren Lösungen bleibt für den noch wenig geübten Arbeiter nach den allgemein angewandten Me-

thoden immer eine complicirte, theilweise schwierige Arbeit, sei es, dass die Phosphorsäure mittelst Zinns und Salpetersäure oder in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Eisen beim Kochen gefällt wird, oder auch in anderer Weise.

Mannigfache Beobachtungen und Erfahrungen bei meinen praktischen Cursen führten mich zu einem einfacheren und abgekürzten Verfahren, das wegen seiner sicheren Resultate und raschen Ausführung hier der Mittheilung werth sein möchte.

Ich gebe in Nachstehendem nur die wesentlichen Punkte der Arbeit selbst an, ohne selbstverständlich auf die vollständige Trennung der Gesammtniederschläge mittelst Schwefelammoniums oder Ammons Rücksicht zu nehmen.

Liegt ein Schwefelammoniumniederschlag vor, so dass die Ammonfällung nicht gesondert zur Untersuchung gelangt, so ist folgende Arbeitsweise empfehlenswerth:

Die salzsaure oder auch Königswasserlösung des Niederschlages, falls Kobalt und Nickel mit in die Lösung aufgenommen werden, wird durch Erhitzen vollständig von gelöstem Schwefelwasserstoff befreit und vor Allem, bevor zur weiteren Trennung geschritten wird, in zwei getrennten Portionen geprüft:

1) Auf Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon unter bekannten Vorsichtsmaassregeln. Nur wenn allenfalls Kieselsäure im Schwefelammoniumniederschlage zu vermuthen ist, muss die salzsaure Lösung zuvor zur Trockne verdampft und der Rückstand wieder mit Säuren aufgenommen werden.

2) Auf Oxalsäure durch Zusatz von essigsaurem Natron im Ueberschusse und zwar am besten in fester Form.

Beide Proben sind zur Orientirung sehr geeignet.

Der Rest der sauren Lösung des Schwefelammoniumniederschlages wird mit überschüssigem Alkali versetzt, und der so erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst, während die alkalische Lösung nach bekannten Methoden auf Zinkoxyd, Chromoxyd, Thonerde etc. zu prüfen ist. Die salzsaure Lösung des durch Alkali entstandenen Niederschlages wird mit Chlorammonium und Ammon im Ueberschuss gemengt, wodurch bekanntlich gefällt werden können:

Baryt
Kalk
Magnesia — an Phosphorsäure gebunden,
Strontian
Eisenoxyd

Kalk an Oxalsäure gebunden,

Eisenoxyd, Fluorcalcium, die seltneren Erden, auch wohl Mangan und Chrom, Uran,

während die Lösung Kobalt, Nickel, Manganoxydul etc. enthält. Diese Lösung ist nach bekanntem Verfahren zu behandeln.

Der Niederschlag erfordert eine Behandlung mit kohlensaurem Ammon, falls auf Uran oder seltnere Erden Rücksicht zu nehmen ist; hierauf Lösung des Rückstandes in Salzsäure.

Der Nachweis der Phosphate, Oxalate, sowie des Eisens erledigt sich sehr rasch in nachstehender Weise:

1. Ein kleiner Theil der Lösung wird mit Kaliumferrocyanid oder Kaliumrhodanid auf die Gegenwart von Eisen geprüft.

2. Einen zweiten Theil versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsaurem Alkali und lässt längere Zeit stehen. Baryt und Strontian können hier als Sulfate gefällt werden, deren specielle Trennung, im Falle überhaupt eine Fällung entstand, nach bekannten Methoden zu geschehen hat. Die Behandlung des Niederschlages mit Ammoniumcarbonat in der Wärme zum Zwecke der Umsetzung des Strontiumsulfates in Strontiumcarbonat dürfte vor Allem zu empfehlen sein.

3. Der dritte und zwar grössere Theil der salzsauren Lösung dient zum Nachweis der Phosphate des Eisens, Calciums, Magnesiums und des Oxalates von Calcium. Zu diesem Zwecke findet zunächst Zusatz von essigsaurem Natron (krystallisirt) im Ueberschusse statt; zur Ausscheidung gelangen oxalsaurer Kalk und phosphorsaures Eisenoxyd nach kurzem Stehen. Der hier allenfalls entstehende Niederschlag wird auf dem Platinbleche geglüht und nach dem Erkalten der Masse mit Salzsäure übergossen: ein Aufbrausen zeigt die Gegenwart von vorhanden gewesenem oxalsaurem Kalke an, die erhaltene salzsaure Lösung zeigt mittelst Kaliumferrocyanides die Gegenwart von phosphorsaurem Eisenoxyd.

Das Filtrat der Fällung (oxalsaurer Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd) wird hierauf mit Ueberschuss von oxalsaurem Ammon vermischt zur Ausfällung jener Kalkmengen, welche an Phosphorsäure gebunden sind.

Endlich wird das Filtrat hiervon, das noch die Magnesia an Phosphorsäure gebunden enthält, neben Eisen, das nicht an Phosphorsäure gebunden war, nach vorherigem Zusatze von überschüssiger Weinsäurelösung mit Ammonüberschuss versehen. Magnesia fällt als phosphorsaure Ammonmagnesia nieder, frei von Eisenoxydhydrat. Das Eisen wird in diesem Falle durch die reichlichen Mengen von Weinsäure in Lösung erhalten.

Das hier mitgetheilte, wohl abgekürzte Verfahren, bietet nach meiner Ansicht vor Allem den Vortheil, dass man vom Beginne der Trennungsarbeit des Schwefelammoniumniederschlages orientirt wird über die Gegenwart der Phosphate und Oxalate, ausserdem eine vollständige Abscheidung der Phosphorsäure aus der Lösung nicht nothwendig wird.

Selbstverständlich lässt sich dasselbe Verfahren anwenden bei der Untersuchung der Ammonfällung, welche der Schwefelammoniumfällung vorausgegangen sein kann.

Erlangen, im Februar 1874.

Nachschrift.

Bei Ausführung des empfohlenen Verfahrens wird man in complicirteren Fällen und bei gewissen gegenseitigen Verhältnissen der einzelnen Schwefelmetalle, Oxydhydrate und Salze, welche in dem durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlage enthalten sein können, auf einige Schwierigkeiten stossen, auf deren wesentlichste ich glaube aufmerksam machen zu sollen.

1. Bei Zusatz von Kalilauge im Ueberschuss zur salzsauren Lösung des Niederschlages wird sich, wenn Chromoxyd neben Zinkoxyd vorhanden ist, Zinkoxyd-Chromoxyd niederschlagen, so dass man die beiden Metalle möglichenfalls gar nicht, jedenfalls aber nur zum Theil in der alkalischen Lösung findet.

2. Bei einer Auflösung von phosphorsauren alkalischen Erden und Eisenoxyd in Salzsäure wird bei Zusatz von Kalilauge zunächst phosphorsaures, beziehungsweise basisch phosphorsaures Eisenoxyd gefällt. Löst man nun den Niederschlag wieder in Salzsäure und fällt bei Gegenwart von Chlorammonium mit Ammon, so fällt wieder basisch phosphorsaures Eisenoxyd, aber möglichenfalls kein Kalk, Strontian, Baryt und keine Magnesia. Man hat sonach in diesem Falle die alkalischen Erden in dem das Nickel und Kobalt enthaltenden Filtrate zu suchen.

3. Bei Behandlung der salzsauren Lösung des durch überschüssige Kalilauge entstandenen Niederschlages mit essigsaurem Natron findet eine

Ausscheidung von phosphorsaurem Eisenoxyd dann nicht statt, wenn das Eisenoxyd gegenüber der Phosphorsäure erheblich vorwaltete; denn es entsteht in dem Falle eine rothe Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, in welcher bekanntlich das phosphorsaure Eisenoxyd löslich ist. — Bei Anwesenheit einer der vorhandenen Phosphorsäure gerade entsprechenden Menge Eisenoxyd fällt dagegen alle Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd nieder. R. F.

Ueber die Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxydes in Lösungen von essigsaurem Natron.

Von

Dr. H. C. Dibbits.

Es ist schon längst bekannt, dass die Lösungen verschiedener Ammonsalze schwefelsaures Bleioxyd mehr oder weniger auflösen. Als solche werden erwähnt von Otto*) das schwefelsaure, essigsaure und weinsaure Ammon; von R. Fresenius**) auch das salpetersaure Ammon; von Pelouze und Frémy***) ausserdem Chlorammonium, citronensaures Ammon, u. s. w. Mit schwefelsaurem Ammon bildet schwefelsaures Bleioxyd sogar ein krystallisirbares Doppelsalz. Otto und Fresenius erwähnen auch die von J. Löwe†) gefundene Löslichkeit des Bleisulfats in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, und W. Städel††) die in einer Lösung von essigsaurem Kalk. Letzterer gibt als einzige quantitative Bestimmung an, dass 100 Theile Wasser mit 0,4538 Theilen essigsauren Kalk 0,03715 Theile schwefelsaures Bleioxyd auflösen.

Auch von einer Lösung von essigsaurem Natron wird das Bleisulfat leicht aufgenommen, und in Bezug auf diese Löslichkeit möchte ich Folgendes mittheilen.

---

*) Ausführl. Lehrb. der Chemie, 4. Aufl. III. pag. 342.

**) Anl. zur quant. chem. Analyse, 6. Aufl. pag. 180.

***) Traité de Chimie, 3. Edit. III. pag. 944.

†) Journ. für prakt. Chemie, 74, 348.

††) Diese Zeitschrift 2, 184.

Wenn man aequivalente Quantitäten essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Natron, jedes für sich, in Wasser löst und die Lösungen zusammen fügt, wird keineswegs alles Blei praecipitirt. Das Filtrat gibt sowohl mit Schwefelsäure als mit einem Barytsalze einen Niederschlag, und enthält also schwefelsaures Bleioxyd oder wenigstens die Bestandtheile dieses Salzes. Schüttelt man eine Lösung von essigsaurem Natron mit praecipitirtem schwefelsaurem Bleioxyd, so geht letzteres in Lösung, und die klare Flüssigkeit wird wieder sowohl durch Schwefelsäure als durch ein Barytsalz getrübt.

Zur Bestimmung der Grösse dieser Löslichkeit habe ich folgende Versuche angestellt.

I. Abgewogen in aequivalenten Quantitäten:

32,2 Grm. $Na^2SO^4 + 10\,H^2O = 14{,}2$ Grm. $Na^2SO^4 + 18{,}0$ Grm. Wasser,
37,9 « $Pb(C^2H^3O^2)^2 + 3\,H^2O = 32{,}5$ « $Pb(C^2H^3O^2)^2 + 5{,}4$ « «
$+ 176{,}6$ « «

im Ganzen 200 Grm. Wasser.

Bei totaler Zersetzung würde hieraus entstehen können:

30,3 Gramm $PbSO^4$
16,4 « $Na^2(C^2H^3O^2)^2$.

Die gemengte Lösung wurde in einer geschlossenen Flasche erwärmt, drei Tage bei einer Temperatur von 10° — 15° C. aufbewahrt und sodann filtrirt.

In einem Theile dieses Filtrates wurde das Blei bestimmt durch Praecipitation mit einem grossen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure, in einem anderen Theile durch Praecipitation mit Schwefelwasserstoff.

a. 37,9 Gramm Lösung gaben 0,330 Gramm geglühtes $PbSO^4$.
b. 76,33 « « « 0,525 « PbS
= 0,6656 « $PbSO^4$.

Daraus folgt:

a. 100 Grm. Lösung enthielten 0,8707 Grm. $PbSO^4$
b. 100 « « « 0,8720 « «

oder:

a. 100 Grm. Lösung v. essigs. Natron enthielten 0,8784 Grm. $PbSO^4$
b. 100 « « « « « « 0,8797 « «

oder:

100 Grm. Wasser + 8,2 Grm. wasserfreies essigsaures Natron hatten aufgelöst:

a. 0,9504 Grm. $PbSO^4$
b. 0,9518 « «

Mittel: 0,9511 Grm. $PbSO^4$.

Da sich bei totaler Zersetzung auf 100 Theile Wasser 15,15 Grm. $PbSO^4$ hätte bilden können, war also 6,28 % des Bleies aufgelöst geblieben.

Aus der Uebereinstimmung der Versuche a und b geht noch hervor, dass verdünnte Schwefelsäure, in genügendem Ueberschuss angewandt, das Blei vollständig aus dieser Lösung abscheidet.

II. Eine gemengte Lösung wie in I., aber 4 mal verdünnter, wurde erwärmt und am folgenden Tag bei 12° filtrirt.

148,7 Grm. Lösung gaben 0,062 Grm. PbS = 0,0786 Grm. $PbSO^4$, woraus folgt:

100 Grm. Wasser + 2,05 Grm. wasserfreies essigsaures Natron hielten gelöst:

0,0540 Grm. $PbSO^4$,

d. h. 1,42 % des Bleies war aufgelöst geblieben.

Die Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxydes in reinem Wasser ist nach R. Fresenius*) und von G. F. Rodwell**) bestimmt worden. Fresenius fand, dass 1 Theil dieses Salzes bei gewöhnlicher Temperatur 22800 Theile Wasser zur Lösung fordert, d. h.

in 100 Grm. Wasser: 0,0044 Grm. $PbSO^4$,

und Rodwell fand die Löslichkeit bei 15°:

in 100 Grm. Wasser: 0,0032 Grm. $PbSO^4$,

woraus hervorgeht, dass schon 2 % wasserfreies essigsaures Natron die Löslichkeit des schwefelsauren Bleies um das 12 bis 17fache erhöhen.

III. Eine Lösung von 8,2 Gramm wasserfreiem essigsaurem Natron in 100 Gramm Wasser wurde mit einem Ueberschuss von frisch praecipitirtem und vollständig ausgewaschenem $PbSO^4$ längere Zeit geschüttelt, und am folgenden Tag bei 12° filtrirt.

102,35 Grm. Lösung gaben 0,631 Grm. PbS = 0,8000 Grm. $PbSO^4$, woraus folgt:

100 Grm. Wasser + 8,2 Grm. wasserfreies essigsaures Natron hatten gelöst:

0,853 Grm. $PbSO^4$.

*) Anl. zur quant. chem. Anal. 6. Aufl. pag. 179.
**) Diese Zeitschrift 5, 402.

Diese Lösung des essigsauren Natrons hatte dieselbe Concentration wie die in I.; die gefundenen Mengen $PbSO^4$ sind beinahe dieselben. Die etwas kleinere Menge in III. lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass bei diesem Versuche die Lösung nicht lange genug mit $PbSO^4$ geschüttelt und also noch nicht gesättigt war. Das Mittel ist:

100 Gramm Wasser + 8,2 Gramm wasserfreies essigsaures Natron lösen:

0,90 Gramm $PbSO^4$.

IV. Eine Lösung von 41,0 Grm. wasserfreiem essigsaurem Natron in 100 Grm. Wasser (eine bei der gewöhnlichen Temperatur beinahe gesättigte Lösung) wurde bei $18^0 - 20^0$ mit einem Ueberschusse von $PbSO^4$ geschüttelt und nach 4 Stunden bei 17^0 filtrirt.

13,83 Grm. dieser Lösung gaben 0,805 Grm. PbS = 1,0206 Grm. $PbSO^4$, woraus folgt:

100 Grm. Wasser + 41 Grm. wasserfreies essigsaures Natron hatten gelöst:

11,23 Grm. $PbSO^4$.

Eine Wiederholung dieses Versuches gab für dieselbe Lösung auf 100 Theile Wasser:

11,3 Grm. $PbSO^4$.

Bei allen diesen Versuchen (I.—IV.) war zu der Lösung ein Tropfen concentrirter Essigsäure gefügt, weil eine Lösung von neutralem essigsaurem Natron allmählich etwas Essigsäure verliert, und das dadurch frei werdende Natron lösend auf das Bleisulfat wirken würde. Beim Filtriren reagirten alle die untersuchten Lösungen sehr schwach sauer. Ich überzeugte mich jedoch, dass sehr verdünnte Essigsäure Bleisulfat nicht merkbar mehr löst als reines Wasser.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Quantität schwefelsauren Bleioxydes, welche in einer Lösung von essigsaurem Natron aufgenommen werden kann, oder welche beim Zusammenfügen aequivalenter Quantitäten essigsauren Bleioxydes und schwefelsauren Natrons aufgelöst bleibt, mit der Concentration der Lösung zunimmt, und zwar in viel stärkerem Maasse als diese. Denn die gefundenen Resultate waren:

100 Theile Wasser

mit 2,05 Th. essigsaurem Natron lösen 0,054 Th. $PbSO^4$ (II.)
« 8,2 « « « « 0,90 « « (I. u. III.)
« 41 « « « « 11,2 « « (IV.)

Eine concentrirte Lösung von essigsaurem Natron, welche mit einem

Ueberschuss von $PbSO^4$ geschüttelt und darauf filtrirt ist, trübt sich demgemäss beim Verdünnen mit Wasser. Auch bei Anwendung von ausgekochtem Wasser scheidet sich $PbSO^4$ aus. Wenn man die concentrirte Lösung langsam verdünnt, scheidet sich das schwefelsaure Blei bisweilen in kleinen glänzenden Krystallen aus.

Die Temperatur scheint auf diese Löslichkeit des Bleisulfats keinen grossen Einfluss zu haben; eine bei ungefähr 100° gesättigte Lösung in essigsaurem Natron bleibt wenigstens beim Abkühlen klar.

Eine Lösung von schwefelsaurem Bleioxyd in essigsaurem Natron gibt weiter die folgenden Reactionen.

Chlorbaryum gibt einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Essigsaures Bleioxyd gibt einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben einen Niederschlag von Schwefelblei. Durch beide kann alles Blei aus der Lösung ausgeschieden werden.

Verdünnte Schwefelsäure gibt einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd. Durch einen Ueberschuss wird alles Blei abgeschieden; das Filtrat wird dann durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gebräunt.

Schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali geben gleichfalls einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd. Das Blei wird aber nur zum Theil niedergeschlagen, um so vollständiger, je mehr man von dem löslichen Sulfat zusetzt; ein grosser Ueberschuss scheidet aber noch nicht alles Blei ab. — Ist die Lösung des essigsauren Natrons nicht mit Bleisulfat gesättigt, so entsteht durch die ersten Tropfen schwefelsauren Natrons oder Kalis noch kein Niederschlag, wohl aber bei weiterem Zusatz. Je mehr essigsaures Natron die Lösung enthält, um so mehr schwefelsaures Natron oder schwefelsaures Kali muss man hinzufügen, um einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd zu erhalten.

Schwefelsaures Ammon scheidet ebenfalls schwefelsaures Bleioxyd ab, ein Ueberschuss aber löst den Niederschlag zum Theil wieder auf. Die Löslichkeit des Bleisulfats in schwefelsaurem Ammon ist bekannt.

Die schwefelsauren Salze des Kalks, der Magnesia, des Eisenoxyduls, des Manganoxyduls, des Zinkoxyds und

des Kupferoxyds geben alle, wenn man sie in nicht zu kleiner Quantität zufügt, einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd.

Kalilauge, Natronlauge und Ammon scheiden Bleioxydhydrat ab, in einem Ueberschuss von Kalilauge löslich.

Kohlensaures Kali, kohlensaures Natron und kohlensaures Ammon geben einen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd.

Phosphorsaures Natron, oxalsaures Ammon, chromsaures Kali praecipitiren resp. phosphorsaures, oxalsaures, chromsaures Bleioxyd.

Jodkalium gibt einen Niederschlag von Jodblei.

Concentrirte Salzsäure gibt keinen Niederschlag. In concentrirteren Lösungen kann sich Chlornatrium abscheiden.

Ein etwas anhaltender Strom von Kohlensäure gibt einen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd.

Im Allgemeinen gibt die Lösung also dieselben Reactionen wie die gewöhnlichen löslichen Bleisalze. Bemerkenswerth aber sind insbesondere die zwei erstgenannten Reactionen (mit Chlorbaryum und mit essigsaurem Bleioxyd), das Verhalten zu löslichen Sulfaten und die Reaction mit Kohlensäure.

Zur Prüfung der Frage, ob in der genannten Lösung das schwefelsaure Bleioxyd als solches, unverändert, gelöst wird, oder ob es sich mit dem essigsauren Natron gegenseitig zersetzt zu essigsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Natron, habe ich noch folgende Versuche angestellt.

Erstens fügte ich zu einer klaren Lösung von schwefelsaurem Bleioxyd in essigsaurem Natron das siebenfache Volum Alkohol (von 92 Vol.-Proc.) und wusch den erhaltenen Niederschlag so lange mit demselben Alkohol aus, bis dieser beim Abdampfen keinen Rückstand hinterliess. Es ergab sich nun, dass der Niederschlag zum grössten Theil wasserfreies schwefelsaures Natron war. Derselbe löste sich, unter Wärme-Entwickelung, fast ganz in Wasser und hinterliess nur äusserst wenig schwefelsaures Bleioxyd; die filtrirte, eingedampfte und abgekühlte Lösung war sehr leicht übersättigt zu erhalten, und bei langsamer Krystallisation gab sie grosse Krystalle von schwefelsaurem Natron. Die filtrirte alkoholische Lösung hingegen gab mit einem Barytsalze nur eine kaum merkbare Trübung, mit Schwefelwasserstoff

aber einen sehr reichlichen Niederschlag von Schwefelblei, und enthielt also fast alles Blei als essigsaures Salz gelöst.

Durch zwei Versuche habe ich das Verhältniss zwischen den beiden, durch Alkohol praecipitirten Sulfaten bestimmt. Bei A wurde der Alkohol in die Lösung gegossen, bei B die Lösung in den Alkohol. Der ausgewaschene Niederschlag wurde bei 100° getrocknet; eine abgewogene Quantität wurde sodann mit sehr verdünnter Schwefelsäure, zuletzt mit Weingeist, ausgezogen und der unlösliche Rückstand geglüht und als $PbSO^4$ gewogen.

A. 0,7282 Grm. des Niederschlages gaben 0,0773 Grm. $PbSO^4$.
B. 0,8678 « « « « 0,0349 « «

Der durch Alkohol entstandene Niederschlag enthielt also:

	A.	B.
Schwefelsaures Natron	89,4 %	96,0 %
Schwefelsaures Bleioxyd	10,6 «	4,0 «

oder in Aequivalenten ausgedrückt:

	A.	B.
Schwefelsaures Natron	18	51.
Schwefelsaures Bleioxyd	1	1.

Man sieht, dass die Quantität des schwefelsauren Bleioxydes in dem durch Alkohol erhaltenen Niederschlag sehr klein ist in Bezug auf die Quantität des schwefelsauren Natrons, und dass das Verhältniss zwischen den beiden Sulfaten veränderlich ist. Vielleicht ist die Abscheidung der kleinen Menge Bleisulfats nur die Folge einer secundären Wirkung während des Auswaschens, da sodann das aufgelöste essigsaure Natron fortwährend abnimmt, während der Alkohol eine Spur des abgeschiedenen schwefelsauren Natrons auflösen wird, welches mit dem noch in der alkoholischen Lösung vorhandenen essigsauren Bleioxyd etwas schwefelsaures Bleioxyd bilden könnte. Jedenfalls aber besteht der durch Alkohol erhaltene Niederschlag bei weitem zum grössten Theile aus schwefelsaurem Natron.

Man würde geneigt sein daraus zu schliessen, dass die ursprüngliche, Blei und Sulfat enthaltende Lösung, ausser einem Ueberschuss von essigsaurem Natron und einer sehr kleinen Menge schwefelsauren Bleioxydes, schwefelsaures Natron und essigsaures Bleioxyd enthielte. Allein man bedenke dabei, dass durch Hinzufügen von Alkohol das Lösungsmittel geändert wird, und man bei geändertem Men-

struum nicht auf die ursprüngliche Lösung schliessen darf. Die Frage bleibt also noch unentschieden.

Zweitens habe ich folgenden Versuch angestellt.

Durch Auflösung abgewogener aequivalenter Mengen krystallisirten essigsauren Bleioxydes ($\text{Pb}(C^2H^3O^2)^2 + 3\,H^2O$) und krystallisirten schwefelsauren Natrons ($Na^2SO^4 + 10\,H^2O$) in einer abgewogenen Menge Wasser, bereitete ich eine Lösung, welche auf 500 CC. Wasser die aequivalenten Mengen:

32,5 Grm. wasserfreies essigsaures Bleioxyd
und 14,2 « « schwefelsaures Natron

enthielt. Bei vollständiger gegenseitiger Zersetzung würde daraus entstehen können:

16,4 Grm. wasserfreies essigsaures Natron
und 30,3 « « schwefelsaures Bleioxyd.

Die Lösung wurde in einer Retorte, welche mit einem Liebig'schen Kühler verbunden war, erhitzt und das Destillat in Portionen von 50 CC. aufgefangen. In jeder Portion wurde die Quantität der darin enthaltenen freien Essigsäure durch Titrirung mit $^1/_{50}$ normaler Kalilösung bestimmt. Ich fand:

in den 1sten 50 CC. des Destillates: 6,0 Milligr. Essigsäure,
« « 2ten 50 « « « 7,1 « «
« « 3ten 50 « « « 8,3 » «

Nun gibt, nach Versuchen, welche ich später mitzutheilen hoffe, eine Lösung, die in 500 CC. Wasser 16,4 Grm. (die oben genannte Quantität) wasserfreies essigsaures Natron, ohne andere Salze, enthält, bei der Destillation:

in den 1sten 50 CC. des Destillates: 1,2 Milligr. Essigsäure,
« « 2ten 50 « « « 1,3 « «
« « 3ten 50 « « « 1,4 « «

und eine Lösung, welche in 500 CC. Wasser 32,5 Grm. wasserfreies essigsaures Bleioxyd enthält:

in den 1sten 50 CC. des Destillates: 36,4 Milligr. Essigsäure,
« « 2ten 50 « « « 41,1 « «
« « 3ten 50 « « « 44,2 « «

Weiter habe ich gefunden, dass die Menge der Essigsäure im Destillate bei dem essigsauren Natron so wie bei dem essigsauren Bleioxyd der Concentration der Lösung nahezu proportional ist.

Es geht daraus hervor, dass die gemischte Salzlösung etwa 5 bis 6 mal mehr Essigsäure im Destillate liefert als die gleiche Menge essigsaures Natron allein. Ich glaube, dass dies sich nur erklären lässt durch die Annahme, dass die Lösung ausser essigsaurem Natron auch essigsaures Bleioxyd enthält. Und wenn die Lösung essigsaures Bleioxyd enthält, so muss auch schwefelsaures Natron zugegen sein.

Da das schwefelsaure Bleioxyd für sich in Wasser nicht ganz unlöslich ist, so würden sich, nach dieser Annahme, vier Salze in der Lösung vorfinden.

Aus der Proportionalität zwischen der Menge der Essigsäure im Destillate und der Concentration der Salzlösung lässt sich noch annähernd berechnen, dass z. B. im ersten Theile des Destillats, da 6,0 — 1,2 = 4,8 Milligr. Essigsäure vom essigsauren Bleioxyd geliefert sein mussten, $\frac{4,8}{36,4} \times 100 =$ etwa 13 % des Bleies als essigsaures Bleioxyd in der Lösung vorhanden waren.

Ob man zu der genannten Annahme berechtigt ist, überlasse ich dem Urtheil des Lesers.

Aber nicht nur in essigsaurem Natron, sondern auch in andern essigsauren Salzen löst sich das Bleisulfat verhältnissmässig leicht. Die Löslichkeit in essigsaurem Ammon und in essigsaurem Kalk sind oben schon erwähnt. Ich fand sie weiter für die folgenden Salze.

Essigsaures Kali verhält sich im Allgemeinen wie essigsaures Natron. Die Löslichkeit im Kalisalze scheint nicht geringer zu sein als die im Natronsalze.

Essigsaures Manganoxydul und essigsaures Zinkoxyd nehmen, wenn man ihre Lösungen mit Bleisulfat schüttelt, von diesem eine ziemlich grosse Menge auf. Essigsaures Nickeloxydul und essigsaures Kupferoxyd ebenfalls, aber etwas weniger. Diese Lösungen waren vorher immer mit Essigsäure schwach angesäuert und wurden kalt geschüttelt. Sie gaben alle Niederschläge mit Chlorbaryum, mit Schwefelsäure, mit schwefelsaurem Natron im Ueberschuss; Schwefelwasserstoff gab bei allen, nach Hinzufügung einiger Tropfen Salzsäure, ein Praecipitat von Schwefelblei (bei der Kupferlösung gemengt mit Schwefelkupfer). Verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss scheidet bei allen das Blei vollständig ab.

Essigsaures Quecksilberoxyd und essigsaures Silberoxyd hingegen nehmen, wenn man ihre Lösungen in der Kälte mit

Bleisulfat schüttelt, kein Blei auf, wenigstens nicht merkbar mehr als reines Wasser. Die filtrirten Lösungen wurden weder durch verdünnte Schwefelsäure, noch durch salpetersauren Baryt getrübt und die Silberlösung gab, nachdem das Silber durch Salzsäure ausgeschieden war, auch mit Schwefelwasserstoff nur eine sehr schwache Bräunung. Als ich aber die Quecksilber- oder die Silber-Lösung während einiger Zeit mit Bleisulfat kochte, wurde etwas mehr Blei aufgelöst als in reinem Wasser.

Endlich untersuchte ich essigsauren Baryt. Eine mit Essigsäure sehr schwach angesäuerte Lösung dieses Salzes wurde in der Kälte mit Bleisulfat geschüttelt und filtrirt; Schwefelwasserstoff gab dann einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Wurde die Lösung mit dem Bleisulfat erwärmt, so war der Niederschlag noch reichlicher. Die Lösung enthält aber immer noch einen grossen Ueberschuss von essigsaurem Baryt. — Essigsaurer Baryt und schwefelsaures Bleioxyd zersetzen sich also zum Theil gegenseitig, schon bei der gewöhnlichen Temperatur, zu schwefelsaurem Baryt und essigsaurem Bleioxyd. — Umgekehrt wird schwefelsaurer Baryt von essigsaurem Bleioxyd in Lösung nicht zersetzt. Als ich eine sehr schwach angesäuerte Lösung des letztgenannten Salzes mit schwefelsaurem Baryt entweder in der Kälte schüttelte oder, unter Hinzufügung des verdampfenden Wassers, während zwei Stunden in einer Porzellanschale kochte, konnte ich, nachdem die Lösung filtrirt und das Blei mit Schwefelwasserstoff abgeschieden war, in dem eingedampften Filtrat kein Barytsalz nachweisen.

Amsterdam, Mai 1874.

Filz-Filter.

Von

Dr. R. Frühling und Dr. Julius Schulz,
vereidigten Handelschemikern in Braunschweig.

Bei den Versuchen des Dr. Scheibler zu Berlin, das von ihm erfundene Verfahren der Ermittlung des Raffinations-Werthes von Rohzuckern, hinsichtlich der Apparate zu vereinfachen, hat derselbe schliesslich eine Auswaschröhre mit Filz-Einlage angewandt, deren Verwerthbar-

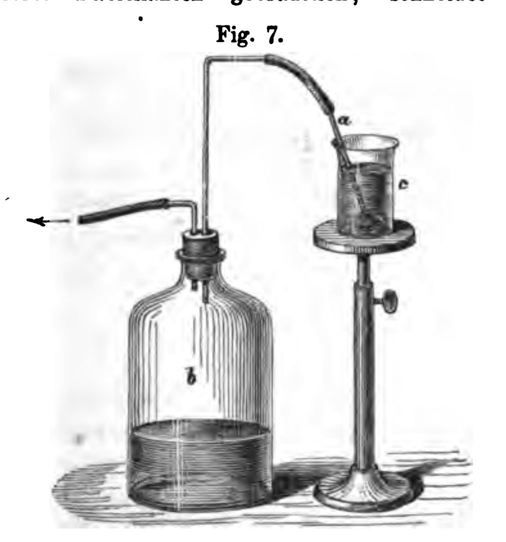
keit für andere analytische Zwecke in der betreffenden Abhandlung bereits angedeutet wird.

Wir benutzen, hierdurch aufmerksam gemacht, bereits seit längerer Zeit in unserm Laboratorium ähnlich construirte Filzfilter zu verschiedenen Operationen mit bestem Erfolge, namentlich zu Auslaugung von Rübenbrei und ähnlichen Stoffen bei Bestimmung der Zellsubstanz, zum Abziehen von Mutterlaugen aus Krystallisationsgefässen, zum Auswaschen grösserer, schlecht durch Papier filtrirender Niederschläge und zum Filtriren stark saurer oder alkalischer Flüssigkeiten, welche man andernfalls durch Absitzen-Lassen klären müsste.

Fig. 8.

Die einfache Einrichtung ergibt sich aus den beistehenden Figuren 7 und 8. Die Röhre a, welche man sich sehr leicht aus einer abgesprengten Pipette herstellt, hat bei beliebiger Länge eine Weite des Ansatzes von 1,5 — 2,0 Cm. Aus dichtem, weichem, weissem Filz von 1,0 — 1,5 Cm. Stärke, wie ihn die Pianoforte - Fabrikanten gebrauchen, schneidet man

Fig. 7.



dazu ein rundes Stück, welches, etwas grösser als der Ansatz an Durchmesser, diesen vollständig schliesst und wulstartig über den Rand hinübersteht. Durch einen dünnen Gummischlauch mit der gebogenen Glasröhre des Recipienten b verbunden, wird alsdann durch Anstellung des Aspirators die Lösung, Mutterlauge etc. aus c mit grösster Reinlichkeit,

a. 100 CC. des Filtrates brauchten im Mittel 32,72 CC. Natronlauge. Bei dieser Titrirung erschwerte die Gelbfärbung der Flüssigkeit das Treffen des Endpunktes. Man musste daher zum Lackmus- und Curcumapapier greifen und den Endpunkt in der Weise wiederholt feststellen, dass man nach dem Ablesen nochmals eine geringe gemessene Menge Normalsalzsäure zusetzte und wiederum mit Lauge bis zum Ende titrirte. Es muss constatirt werden, dass dabei Differenzen bis 0,1 CC. vorkamen.

Auf 250 CC. berechnet beträgt somit die zur Neutralisation der freien Säuren nöthige Normalnatronlauge 81,80 CC.

b. 100 CC. des Filtrates lieferten mit essigsaurem Kalk gefällt etc. aus oxalsaurem Kalk erhaltenen kohlensauren Kalk 0,7682 Grm., 250 CC. würden somit 1,9205 Grm. geliefert haben, entsprechend 1,3827 Grm. Oxalsäure (C_2O_3), welche zur Sättigung 38,41 CC. Natronlauge bedürfen.

Da nun zur Sättigung der gesammten freien Säure in den 250 CC. erfordert wurden an Normalnatron . . . . 81,80 CC.
und die freie Oxalsäure entspricht . . . . 38,41 «
so entspricht die Differenz von . . . . 43,39 CC.
2,21289 Grm. oder

43,92 Proc. Essigsäure,

während in demselben essigsauren Kalke durch Destillation mit Phosphorsäure gefunden wurden:

44,03 Proc.

2. Bessere Sorte.

4,9994 Grm. wurden sammt 70 CC. Normaloxalsäure auf 252,1 CC. gebracht.

a. 100 CC. des Filtrates brauchten 26,02 CC. Normalnatron, 250 CC. somit 65,05 CC.

b. 100 CC. lieferten aus oxalsaurem Kalk erhaltenen kohlensauren Kalk 0,2980, 250 CC. hätten somit geliefert 0,7450 Grm., entsprechend 0,5364 Grm. Oxalsäure, welche erfordern 14,9 CC. Normalnatron.

Die Gesammtsäure erforderte somit an Natronlauge . 65,05 CC.
die freie Oxalsäure . . . . 14,90 «
somit beträgt die Differenz . . . . 50,15 CC.
entsprechend 2,55765 Grm. Essigsäure oder

51,15 Proc.

Durch Destillation mit Phosphorsäure wurden in demselben essigsauren Kalke gefunden:

50,80 Proc.

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dass die auf der Combination der Acidimetrie mit gewichtsanalytischer Bestimmung des Oxalsäureüberschusses beruhende Methode eine für die Bedürfnisse der Industrie genügende Genauigkeit gibt und somit auch mit Beruhigung zur Werthbestimmung der holzessigsauren Kalke, wenigstens der aus rektificirtem Holzessig dargestellten Sorten, angewandt werden kann. Ob aber die Methode, da sie eine gewichtsanalytische Bestimmung in sich schliesst, einfacher und bequemer ist als die Destillation mit Phosphorsäure, diese Frage wird vielleicht von verschiedenen Chemikern, je nachdem sie eine oder die andere Art von Operationen lieber ausführen, in verschiedenem Sinne beantwortet werden.

Für die Zwecke der technischen Analyse gebe ich schliesslich noch die folgende kurze und bündige Anleitung zur Ausführung des Verfahrens:

Wäge 5 Grm. des zu untersuchenden essigsauren Kalkes ab, bringe sie in einen Viertel-Literkolben, der auch da eine Marke hat, woselbst er 252,1 CC. fasst, löse in etwa 150 CC. Wasser, füge — ohne zu filtriren — 70 CC. Normal-Oxalsäure-Lösung zu, fülle bis zu der 252,1 CC. entsprechenden Marke, verschliesse mit einem Kautschukstopfen, schüttle gut um, lasse absitzen und filtrire durch ein trocknes Faltenfilter unter Bedeckung des Trichters in eine trockne Kochflasche, bis mindestens 200 CC. Filtrat erhalten worden sind.

1. Nimm 100 CC. des klaren, häufig gelb gefärbten Filtrates, füge etwas Lackmustinctur zu, dann Normalnatronlauge bis vollkommene Neutralität erreicht ist. Da die Färbung der Flüssigkeit den Uebergang aus Roth in Blau erschwert, ist Lackmus- und Curcumapapier zu Hülfe zu nehmen um den Punkt der Neutralisation genau festzustellen, auch empfiehlt es sich denselben mehrmals zu bestimmen, indem man nach Beendigung eines Versuches eine kleine gemessene Menge Normalsalzsäure zufügt und dann wieder Normal-Natronlauge bis zur Sättigung. Erst wenn auf diese Art übereinstimmende Zahlen erhalten worden sind, darf die Titrirung als beendigt betrachtet werden. Durch Multiplication der gefundenen Kubikcentimeter Natronlauge mit 2,5 erhält man die den 250 CC. Lösung und somit den 5 Grm. Substanz entsprechende Menge.

2. Nimm weitere 100 CC., füge eine Lösung von reinem essigsaurem Kalk zu, lasse in mässiger Wärme absitzen, filtrire den oxal-

sauren Kalk ab, wasche ihn aus, führe ihn wie üblich (durch gelindes Glühen und Behandeln des Rückstandes mit kohlensaurem Ammon etc.) in kohlensauren Kalk über, multiplicire die erhaltene Zahl mit 50 (siehe unten) und finde so die Zahl der CC. Natronlauge, welche die in den 250 CC. Lösung enthaltene freie Oxalsäure zur Sättigung bedarf. Ziehe diese Zahl ab von der in 1 gefundenen Zahl von Kubikcentimetern Natronlauge und berechne aus dem Reste die in den 5 Grm. Substanz enthalten gewesene Essigsäure (sammt den geringen Mengen Propionsäure, Buttersäure etc.).

Die Abkürzung der Rechnung, wie sie in dieser Vorschrift enthalten, das heisst die Thatsache, dass man das Gewicht des aus 100 CC. Filtrat durch gelindes Glühen des oxalsauren Kalkes erhaltenen kohlensauren Kalkes nur mit 50 zu multipliciren braucht, um die Anzahl der Kubikcentimeter Normalnatronlauge zu finden, welche der in den 250 CC. Lösung vorhandenen freien Oxalsäure entsprechen, folgt aus folgenden Ansätzen, aus denen die in 250 CC. enthaltene freie Oxalsäure aus dem in 100 CC. aus oxalsaurem Kalk erhaltenen kohlensauren Kalk (den ich y nennen will) sich berechnet:

$$100 : 250 = y : x,$$

der so für 250 CC. gefundene kohlensaure Kalk (y^1) wird auf Oxalsäure berechnet nach dem Ansatz

$$50 : 36 = y^1 : x,$$

und die so gefundene Oxalsäure auf Normalnatronlauge durch Multiplication mit $\frac{1000}{36}$.

$$y \times \frac{2{,}5 \times 36 \times 1000}{50 \times 36}$$

ist aber $= y \times 50$.

Scheut man die Wägung des durch gelindes Glühen des oxalsauren Kalks erhaltenen kohlensauren Kalkes, so kann man den aus 100 CC. des sauren Filtrates durch Fällung mit essigsaurem Kalk erhaltenen oxalsauren Kalk auch stark glühen und im gebliebenen Rückstand den Kalk, mag er darin als Aetzkalk oder kohlensaurer Kalk enthalten sein, durch Titrirung mittelst Normalsalzsäure und Rücktitrirung der frei gebliebenen Salzsäure mit Normalnatronlauge bestimmen. — Die Rechnung gestaltet sich alsdann einfach so, dass man von den Kubikcentimetern Normalnatronlauge, welche zur Abstumpfung der freien Säuren in 100 CC.

Filtrat erforderlich waren, die Kubikcentimeter Normalsalzsäure abzieht, welche zur Neutralisation des aus dem oxalsauren Kalk erhaltenen Kalks erforderlich waren. Der Rest — multiplicirt mit 2,5 — gibt alsdann geradezu die Menge Natronlauge an, welche der in den 250 CC. Filtrat und somit in der abgewogenen Substanz enthaltenen Essigsäure (sammt Propionsäure, Buttersäure etc.) entspricht.

Diese Art der Ausführung der Methode ist vielleicht noch etwas rascher ausführbar als die andere, wobei der oxalsaure Kalk in kohlensauren Kalk übergeführt und als solcher gewogen wird und liefert auch bei ganz sorgfältiger Arbeit eben so genaue Resultate, vergl. meine Anleit. zur quantitativ. Analyse, 5. Aufl. analytische Belege No. 73 (Seite 948).

Ich schliesse meine Mittheilung mit dem Bemerken, dass ich die hier besprochene Methode für sogenannten schwarzen holzessigsauren Kalk (wie er noch an manchen Orten durch Sättigung rohen Holzessigs mit Kalk erhalten wird) weniger empfehlen möchte.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

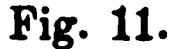
Eine Methode, das specifische Gewicht von Flüssigkeiten leicht und sehr genau zu bestimmen hat Hermann Sprengel*) angegeben. Dieselbe gründet sich auf die Anwendung des in Figur 10 abgebildeten Apparates. Dieser besitzt die Form einer langen U-Röhre, deren offene Enden in zwei rechtwinklig nach entgegengesetzten Richtungen gebogenen Haarröhrchen auslaufen. Grösse und Gewicht des Instrumentes müssen der Grösse und Belastungsfähigkeit der Waage angepasst werden, auf welcher es gewogen werden soll. Unsere gewöhnlichen Waagen geben bei einer Belastung von 50 Grm. auf jeder Schale 0,1 Milligramm an, die mit Flüssigkeit gefüllte U-Röhre darf also nicht schwerer sein. Das zu den später zu besprechenden Bestimmungen des Verfassers benutzte Instrument hatte eine Länge von 17,9 Centimetern und war aus einem Glasrohre gefertigt, dessen äusserer Durchmesser 11 Millimeter betrug. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass die U-form gewählt ist, um dem Instrument eine grosse Oberfläche zu geben und es für Temperaturveränderungen empfindlich zu machen. Zu beachten ist dagegen, dass die beiden Haarröhrchen ein verschiedenes Caliber besitzen. Das kürzere ist, wenigstens gegen das Ende hin, bedeutend enger als das längere, dessen innerer Durchmesser etwa 0,5 Millimeter beträgt. Der horizontale Theil dieses weiteren Capillarrohres ist nahe bei der Biegung mit einem feinen Striche b gezeichnet. Dieser Strich und das Ende a des

Fig. 10.

*) Journal of the Chem. Soc. [2] 11, 577.

anderen Capillarröhrchens sind die Marken, welche das zu wägende Flüssigkeitsvolum begrenzen.

Das Füllen des Instrumentes geschieht leicht durch Saugen, nachdem man vorher an dem engeren Capillarrohre mit Hülfe eines kleinen Stopfens resp. eines Stückchens Gummischlauch den kleinen Kugelapparat befestigt hat (wie dies aus Fig. 11 ersichtlich ist). Ist die Kugel gross genug, so genügt ein einmaliges Saugen, wenn man den an der Kugel befestigten Gummischlauch rechtzeitig zusammendrückt. Ohne Anwendung der Kugel ist das Füllen des U-Rohres durch das feine Capillarrohr lästig. Das Leeren des Rohres bewirkt man durch Ausblasen.


Fig. 11.



Ist das U-Rohr gefüllt, so nimmt man die Kugel ab, stellt es bis beinahe zu den Biegungen der Haarröhrchen in Wasser von der Normaltemperatur, lässt es darin, bis es diese Temperatur angenommen hat, nimmt es nach sorgfältiger Adjustirung des Volums heraus, trocknet und wägt es.

Besondere Sorgfalt muss auf die Herstellung der Normaltemperatur verwandt werden, denn eine Abweichung von 0,1° bedingt, dass man das Gewicht von 10 CC. Wasser um 0,14 Milligramm zu hoch oder zu niedrig findet, bewirkt also einen Fehler in der 5ten Decimale. Es empfiehlt sich deshalb, einen guten Thermoregulator anzuwenden, etwa den von Scheibler*) angegebenen.

Als einen besonderen Vorzug seines Instrumentes hebt der Verfasser die Leichtigkeit hervor, mit welcher sich die Flüssigkeit, wenn sie die

*) Diese Zeitschrift 7, 88.

Normaltemperatur angenommen hat, auf ein bestimmtes Volum bringen lässt. Erfolgt nämlich eine Contraction oder eine Ausdehnung der Flüssigkeit, so ändert sich nur der Flüssigkeitsstand in dem weiteren Haarröhrchen, während das engere immer vollständig gefüllt bleibt. Hat der Stand der Flüssigkeit die Marke b überschritten, so kann man ihn leicht dadurch reduciren, dass man die Spitze a mit einem kleinen zusammengerollten Stückchen Fliesspapier berührt. Hätte man dabei zu viel Flüssigkeit weggenommen, so dass der Stand der Flüssigkeit hinter b zurückgegangen wäre, so lässt sich dieser Fehler dadurch leicht wieder gut machen, dass man die Spitze a mit einem Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit berührt; vermöge der durch die ganze Masse wirkenden Capillarkraft wird nämlich der Tropfen aufgesaugt und die Flüssigkeitssäule gegen b hin vorwärts bewegt.

Da das Instrument selbst die Eigenschaften eines feinen Thermometers besitzt, so kann man daraus, dass der Flüssigkeitsstand in dem weiteren Capillarrohr unverändert bleibt, ersehen, wann die Flüssigkeit in dem Instrument die Normaltemperatur erreicht hat.

Ist dieser Zeitpunkt eingetreten (was gewöhnlich schon nach 5 Minuten der Fall ist), so nimmt man das Röhrchen heraus, trocknet es vorsichtig ab und wägt es. Man muss sich beim Abtrocknen nur hüten, die Spitze a zu berühren, um keine Flüssigkeit herauszunehmen.

Hat man das Gewicht des leeren Röhrchens, des mit Wasser gefüllten Röhrchens und des mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Röhrchens bestimmt, so wird aus diesen Daten in bekannter Weise das specifische Gewicht der letzteren berechnet. Bei Wasser brauchen die Haarröhrchen nicht verschlossen zu werden um die Verdunstung zu verhindern*), bei flüchtigeren Flüssigkeiten wird dies aber nöthig sein.

In Fällen, wo die Temperatur des Waagezimmers hoch ist und die Flüssigkeit einen bedeutenden Ausdehnungscoëfficienten besitzt, kann es nöthig werden, an das weitere Capillarrohr ein kleines mit zwei Oeffnungen versehenes Kügelchen zur Aufnahme der sich ausdehnenden Flüssigkeit anzusetzen.**)

---

*) Aus mehreren Bestimmungen hat der Verfasser ersehen, dass der durch die Verdunstung des Wassers bedingte Fehler in einer Stunde nicht mehr als 0,05 Milligramme beträgt.

**) Durch Erhöhung der Normaltemperatur des Bades lässt sich übrigens diesem Uebelstande auch theilweise vorbeugen.

Als Beweis für die Genauigkeit seiner Methode theilt der Verfasser folgende Belege mit.

Mit derselben Probe destillirten Wassers wurden sechs Wägungen ausgeführt; dreimal war das Volum bei 16°, dreimal bei 15° adjustirt worden. Das Röhrchen wurde dreimal frisch gefüllt und die Temperatur des Bades abwechselnd auf den gewünschten Grad erhöht und erniedrigt. Es wurden folgende Resultate erhalten:

	bei 16°		bei 15°
U-röhre + Wasser	41,9648 Grm.		41,9675 Grm.
U-röhre leer	23,3332 «		23,3332 «
	18,6316 Grm.		18,6343 Grm.
Specifisches Gewicht	1	:	1,000145
	bei 16°		bei 15°
U-röhre + Wasser	41,9648 Grm.		41,96745 Grm.
U-röhre leer	23,3332 «		23,33320 «
	18,6316 Grm.		18,63425 Grm.
Specifisches Gewicht	1	:	1.000143
	bei 16°		bei 15°
U-röhre + Wasser	41,9648 Grm.		41,9674 Grm.
U-röhre leer	23,3332 «		23,3332 «
	18,6316 «		18,6342 «
Specifisches Gewicht	1	:	1,000140.

Ein verbessertes Luftbad zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren empfiehlt J. Habermann*). Die in den Laboratorien zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren benutzten, meist nach Angabe von Carius**) construirten kastenförmigen Luftbäder leiden an den Uebelständen, dass die Temperatur nicht in allen Theilen des Kastens gleichmässig ist und sich überhaupt schwer constant halten lässt. Auch consumiren sie, wenn hohe Temperaturen angewandt werden sollen, was sogar mit den gewöhnlichen Brennvorrichtungen nicht immer gut möglich ist, sehr beträchtliche Mengen von Gas.

Die Abänderungen, welche der Verfasser an der Einrichtung dieses

*) Annal. Chem. u. Pharm. **172**, 9.

) Annal. Chem. u. Pharm. **116, 9.

häufig gebrauchten Apparates angebracht hat, haben den Zweck, oben genannte Uebelstände möglichst zu beseitigen.

Verfasser gibt dem oberen Theile des Kastens die Einrichtung eines Glaser'schen Verbrennungsofens*) d. h. er verkleidet sein aus eisernen Stäben bestehendes Gerippe mit thönernen Versetzstücken. In dem unteren mit Blechwänden versehenen Theil bringt er, wie dies Stas bei seinem cylindrischen Luftbad thut**), drei bis vier Diaphragmen von engmaschigem Eisendrahtsieb an, so dass diese gewissermassen den Boden des Kastens bilden. Dadurch bekommt der Apparat die auf Tafel III veranschaulichte Gestalt und Einrichtung. (Die Grössenverhältnisse sind dieselben wie bei dem Apparat von Carius).

Die Hülsen für die Glasröhren sind von mässig starkem Kupferblech und werden an dem oberen Ende durch angelöthete Ringe in den für sie bestimmten Oeffnungen der aus starkem Eisenblech bestehenden Stirnwand des Ofens festgehalten. Durch entsprechende etwas tiefer angebrachte Oeffnungen in der von demselben Blech gefertigten Rückwand ragen sie etwas aus dem Ofen heraus, liegen demzufolge schief in ihm und sind am unteren Ende nicht vernietet, sondern nur mit einem federnden Drahtsiebpfropf geschlossen, der die zu erhitzende Glasröhre am Herausgleiten hindert.

Zum Erhitzen bedient sich der Verfasser eines Brenners mit drei Flammen, die $3-3^1/_2''$ von einander entfernt sind. Sie haben einen gemeinschaftlichen Hahn und die Schieber zur Regulirung des Luftzutritts sind mit einer beweglichen Stange verbunden, um sie alle gleichzeitig bewegen zu können. Das Thermometer steckt in einem der hinteren Thondeckel.

Der ganze Apparat, der auf einem an einer Wand angebrachten eisernen Träger oder, wie in den Figuren, auf einem passenden eisernen Gestelle ruht, wird noch von einem geräumigen hölzernen Schutzkasten mit Schaufenstern umgeben, aus welchem durch eine seitliche Oeffnung der Hahn des Brenners sowie das freie Ende der Stange für die Luftregulirung herausragt, während die obere Seite des Kastens noch einen Ausschnitt für das Thermometer hat.

Man bringt die Temperatur in diesem Luftbad leicht auf 300° C.

---

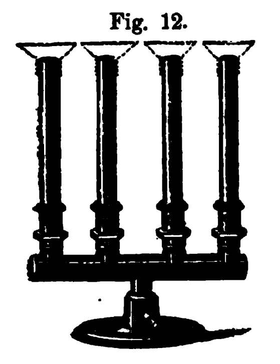
*) Diese Zeitschr. 9, 392.

**) Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen von Stas, übersetzt von L. Aronstein, Leipzig 1867, pag. 210.

und darüber; doch ist die Temperatur der Röhre nicht genau die des Luftbades. Verfasser fand sie im Durchschnitt um 5—8° niedriger.

Einen neuen Verbrennungsofen hat Rob. Muencke*) construirt. Derselbe besteht aus 1, 2, 3 oder mehreren vierstrahligen Gaslampen, je nach Grösse des anzuwendenden Verbrennungs-Rohres. Jede vierstrahlige Gaslampe ist ein System von 4 in einer Ebene stehenden und auf einem horizontalen, mit eisernem Fuss versehenen Rohre festgeschraubten Brennern, die mit Flammen-Regulirungs-Vorrichtung versehen sind. Nebenstehende Figur zeigt eine solche Gaslampe in $^1/_6$ der natürlichen Grösse.

Fig. 12.



Die Flammen-Regulirung ist von derselben Construction wie an dem von dem Verfasser beschriebenen Universal-Brenner.**) In der inneren Wandung des hohlen Ringes, dessen Peripherie hier achteckig gestaltet ist, um die Anwendung eines kleinen Schraubenschlüssels zu ermöglichen, befinden sich diametral entgegengesetzt 2 Oeffnungen, deren Stellung genau 2 eben solchen in dem Conus entspricht, auf dem sich die Regulirungs-Vorrichtung drehen lässt. Diese Oeffnungen vermitteln den Zutritt des Gases in den Brenner selbst. Eine oberhalb des Ringes angebrachte Hülse trägt 2 gegenüberstehende Luftlöcher, die 2 eben solchen in dem inneren Conus entsprechen, der die Gas-Ausströmungs-Oeffnung umschliesst. Je nach der Stellung dieser Oeffnungen zu einander wird mit dem Gaszutritt auch gleichzeitig die Zuströmung der Luft regulirt und ein Zurückschlagen der Flamme verhindert. Der grösste Gaszutritt findet statt, wenn die äusseren Oeffnungen den inneren gegenüberstehen; er vermindert sich durch langsames Drehen des Ringes um 90°, bei welcher Stellung die Gas- und Luft-Oeffnungen vollständig verschlossen sind.

Die Rundbrenner der Gaslampen können durch die flachen Aufsätze in Flachbrenner verwandelt werden und gestattet die Ausdehnung einer Gaslampe die Anwendung eines 200 mm langen Verbrennungs-Rohres, so dass ein Ofen mit 2 resp. 3 Gaslampen genügenden Raum für eine 400 resp. 600 mm lange Verbrennungs-Röhre gewährt.

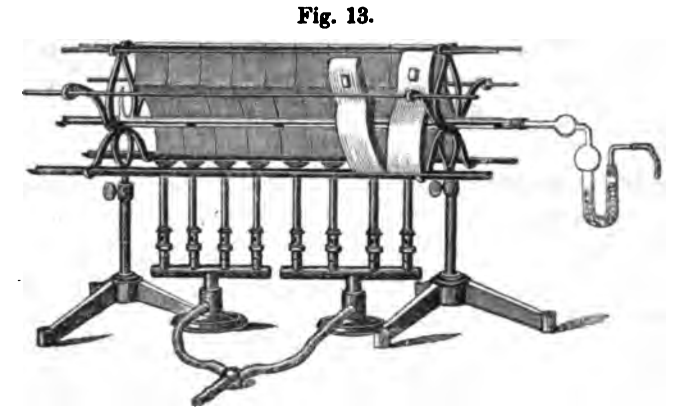
---

*) Dingler's Polytechn. Journ. **212**, 315.

) Vergl. diese Zeitschrift **13, 46.

Die vierstrahligen Gas-Lampen werden zwischen zwei Stativen mit messingenen Trägern aufgestellt, deren Construction aus Figur 13 ersichtlich sein wird. Dieselben tragen in dem mittleren Arm die durchbrochene

Fig. 13.



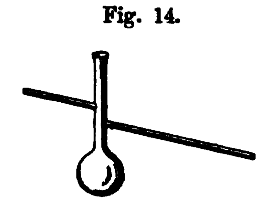
Rinne von Eisenblech zur Aufnahme der Verbrennungs-Röhre; in den unteren Armen die eisernen Rinnen als Stütze für die grossen Chamotte-Steine, die sich an eiserne, in die obersten Oeffnungen der Träger eingefügte Stäbe anlegen, und in den seitlichsten Armen Stäbe für die von der Flamme entfernt stehenden Steine.

Die Verbindung der einzelnen Gas-Lampen ist leicht durch mehrschenklige Röhren von Glas oder Messing zu vermitteln.

Der Verbrennungs-Ofen ermöglicht demnach eine grosse Beweglichkeit und seine Ausdehnung variirt je nach der Länge des Verbrennungsrohres; seine Zusammensetzung erlaubt ein sofortiges Zerlegen in die einzelnen Bestandtheile, beansprucht daher nur wenig Raum. Jeder Theil des Ofens kann für sich gesondert zu anderen chemischen Zwecken benutzt werden und seine Stative finden als Träger für horizontale Röhren wiederholte Anwendung. Die Construction der Flammen-Regulirung ist bei aller Einfachheit mit grosser Präcision zu handhaben und ein Zurückschlagen der Flamme bleibt, selbst beim schwächsten Druck der Gasleitung, ausgeschlossen.*)

Apparat zur Vornahme von Destillationen in einem Strom von Wasserstoff oder Kohlensäure. Zu Destillationen, Siedepunktsbestim-

*) Der Muencke'sche Verbrennungsofen ist von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Comp. in Berlin, Rosenthalerstrasse 40, zu beziehen.


Fig. 14.

mungen etc. in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure bedient sich A. W. Hofmann*) kleiner, vor der Lampe geblasener Siedekolben, an denen, etwas höher als die Abzugsröhre für das Destillat, ein Röhrchen zur Einführung des Gasstromes angelöthet ist, wie aus der nebenstehenden Figur 14 zu ersehen.

Zur Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus den bei Phosphorsäurebestimmungen erfallenden Lösungen gibt E. Reichardt**) folgendes Verfahren an.

Die Rückstände werden mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss versetzt und bis fast zum Sieden erhitzt. Alle Molybdänsäure geht in Lösung, die in kohlensaurem Natron unlöslichen Körper werden abgeschieden. Man filtrirt und scheidet im Filtrat die Phosphorsäure mit Chlormagnesiummixtur ab. Man filtrirt neuerdings, leitet in die phosphorsäurefreie alkalische Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zum Vorwalten und säuert dann mit Salzsäure an, wodurch alles Molybdän als Schwefelmolybdän gefällt wird. Man filtrirt möglichst rasch — um die Oxydation des Schwefelmolybdäns zu verhindern — durch dichtes Filtrirpapier, wäscht mit heissem Wasser völlig aus und trocknet den Niederschlag. Durch Behandeln mit überschüssiger Salpetersäure und Verdunsten derselben erhält man dann aus dem Schwefelmolybdän auf bekannte Weise Molybdänsäure, welche man noch in Ammoniak löst um sie von dem mitgefällten Schwefel zu trennen.

Ueber die Reinigung des Chlorgases. Bei den gewöhnlichen Methoden der Darstellung des Chlorgases wird dasselbe von Chlorwasserstoff begleitet, der sich dem Chlorgase nur schwierig entziehen lässt.

Nach Versuchen von F. Stolba***) kann man jedoch die Salzsäure bei nicht zu starkem Gasstrome vollständig zurückhalten, wenn man sich zum Waschen des Chlorgases zunächst einer entsprechenden Menge ziem-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 6, 293.

**) Archiv d. Pharm. 1873. Vom Verfasser eingesandt. Bezüglich anderer Verfahrungsweisen zur Wiedergewinnung der Molybdänsäure vergl. diese Zeitschrift 8, 377; 10, 204, 307; 12, 380.

***) Sitzungsberichte d. kgl. böhm. Gesellsch. d. Wissenschaften; vom Verfasser eingesandt.

lich concentrirter Kupfervitriollösung bedient und das Chlorgas dann noch mit Wasser wäscht.

Die Wirkung der Kupfervitriollösung beruht auf der grossen Neigung des Chlorwasserstoffs sich mit dem Kupfersulfat zu Chlorkupfer und Schwefelsäure umzusetzen, während das Chlor auf das Salz nicht einwirkt.

Das Waschen mit Wasser soll etwa mit fortgerissene Salztheilchen zurückhalten, welche das Chlorgas leichter als andere Gasarten mitnimmt.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen hat Fr. Rüdorff*) interessante Mittheilungen gemacht, auf welche hier nur hingewiesen werden kann.

Neues Reagens auf Cäsium. In dieser Zeitschrift **12**, 440 ist über die Erkennung von Cäsium neben Kalium und Rubidium durch Zinnchlorid, wie sie F. Stolba vorgeschlagen hat, berichtet.

Richard Godeffroy**) hat nun ein ähnliches Reagens für die Cäsiumverbindungen im Antimonchlorür gefunden. Versetzt man eine nicht zu verdünnte Auflösung eines Cäsiumsalzes mit einer Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure, so entsteht augenblicklich ein weisser Niederschlag, welcher mit Salzsäure gewaschen und in salzsäurehaltigem Wasser wieder vollkommen aufgelöst werden kann. Die Salze der übrigen Alkalien und des Ammons auf gleiche Weise behandelt geben, nach den Untersuchungen des Verfassers, durchaus keinen Niederschlag. Es ist selbstverständlich bei dieser Reaction darauf zu achten, dass die Flüssigkeit stark sauer sei, da sich sonst kein Niederschlag bildet oder das Antimonchlorür selbst unter Bildung von unlöslichem Algarothpulver zersetzt werden könnte.

Da der Niederschlag in salzsäurehaltigem Wasser ohne Zersetzung löslich ist und die Lösung beim Eindampfen deutlich ausgebildete Krystalle liefert, so unterwarf der Verfasser dieselben einer vorläufigen

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **6**, 482 und 643.

) Zeitschr. d. österr. Apotheker-Vereins **12, 161.

Untersuchung und fand, dass sie nach der Formel $SbCl_3, CsCl$ zusammengesetzt sind und im hexagonalen System krystallisiren. — Auch Wismuthchlorid gibt nach den Angaben des Verfassers eine ähnliche Reaction.

Eine neue Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Silbers hat J. Volhard*) angegeben. Dieselbe gründet sich auf das Verhalten der löslichen Rhodansalze zu Silber- und Eisenoxydlösungen.

Die löslichen Rhodanverbindungen erzeugen in sauren Silberlösungen einen weissen, käsigen Niederschlag von Rhodansilber, der dem Aussehen nach von Chlorsilber nicht zu unterscheiden ist; derselbe ist in Wasser und verdünnten Säuren ebenso unlöslich wie Chlorsilber, so dass die von dem Rhodansilber abfiltrirte Flüssigkeit, wenn genügend Rhodansalz zugesetzt worden war, durch Salzsäure oder Kochsalzlösung nicht im mindesten getrübt wird. Den gleichen Niederschlag von Rhodansilber gibt mit Silberlösung auch die blutrothe Lösung des Eisenrhodanids, indem ihre Farbe augenblicklich verschwindet. Tropft man daher eine Lösung von Rhodan-Kalium oder -Ammonium zu einer sauren Silberlösung, der man etwas schwefelsaures Eisenoxyd zugesetzt hat, so erzeugt zwar jeder Tropfen der Rhodansalzlösung sofort eine blutrothe Wolke, beim Umrühren aber verschwindet diese ebenso rasch wieder und die Flüssigkeit wird rein milchweiss. Erst wenn alles Silber als Rhodansilber gefällt ist, wird die rothe Farbe des Eisenrhodanids bleibend. Bei der ausserordentlich intensiven Farbe dieses Eisensalzes gibt sich schon die geringste Spur von überschüssigem Rhodansalz durch eine bleibende Röthlichfärbung der Flüssigkeit zu erkennen. Weiss man, wieviel Rhodansalzlösung zur Ausfällung einer bestimmten Menge Silber nöthig ist, so kann man mit der Rhodansalzlösung den Silbergehalt jeder sauren Silberlösung maassanalytisch bestimmen und durch die ungemeine Empfindlichkeit des Indicators wird diese Bestimmung so scharf und zuverlässig, dass das neue Verfahren, nach des Verfassers Angabe, was Leichtigkeit der Ausführung und Genauigkeit der Ergebnisse anlangt, von keiner bis jetzt bekannten Titrirmethode übertroffen wird.**)

---

*) Aus Sitzungsber. d. königl. bayer. Akademie d. Wissensch. durch Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **9**, 217.

**) Der Verfasser spricht sich über seine neue Methode ferner folgendermaassen aus:

„Diese Methode ist einer sehr allgemeinen Anwendung fähig, denn es lassen sich mit derselben alle durch Silber aus sauren Lösungen fällbaren Körper,

Zur Darstellung der Titrirflüssigkeit wendet der Verfasser Rhodanammonium an. Man kann dieses Salz nicht wohl in bestimmter Menge abwägen um die Titrirflüssigkeit zu bereiten, weil es zu hygroskopisch ist; man stellt daher die Lösung empirisch auf eine Silberlösung, die man erhält, indem man 10 Grm.*) reines Silber in Salpetersäure auflöst und auf 1000 CC. verdünnt. Andererseits löst man eine grössere Menge von Rhodanammonium in Wasser auf, so dass etwa 8 Grm. Rhodansalz auf 1 Liter Lösung kommen. Man misst 10 CC. der Silberlösung in ein Becherglas, gibt etwa 5 CC. einer Lösung von schwefel-

---

wie Chlor, Brom, Jod, ungemein rasch und sicher bestimmen, indem man dieselben mit Silberlösung von bekanntem Gehalte vollständig ausfällt und den Ueberschuss des zugesetzten Silbers mit einer Lösung von Rhodansalz zurücktitrirt; besonders für die Bestimmung der genannten Elemente in organischen Verbindungen wird die neue Methode einem längst gefühlten Bedürfnisse abhelfen."

„Vor dem bekannten von Mohr angegebenen Verfahren der Titrirung des Chlors in neutralen Chlormetallen, bei welcher die Farbe des chromsauren Silberoxydes als Indicator dient, hat die neue Methode sehr wesentliche Vorzüge: 1) sie wird in saurer Lösung ausgeführt, während das Mohr'sche Verfahren neutrale Flüssigkeiten voraussetzt, was seine Anwendung sehr beschränkt; 2) die Verbindung, deren Farbe als Indicator dient, ist löslich; die Färbung einer vorher farblosen Lösung ist aber viel leichter zu erkennen als das Entstehen eines gefärbten Niederschlages inmitten eines ihn umhüllenden und seine Farbe verdeckenden weissen Niederschlages; 3) das Salz, welches man zusetzt, um mit der Titrirflüssigkeit die Färbung zu erzeugen, das schwefelsaure Eisenoxyd, ist selbst ungefärbt und kann daher in beliebiger Menge zugesetzt werden. Dies ist für die neue Methode sehr wesentlich. Da das Eisenrhodanid sich in einer Flüssigkeit bildet, welche von Mineralsäuren stark sauer ist, so findet nur partielle Umsetzung statt und bei diesen ist bekanntlich das Mengenverhältniss der auf einander wirkenden Körper von grossem Einfluss. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die Intensität der Färbung, welche durch eine gegebene Menge von Rhodansalz in einer Eisenoxyd enthaltenden Flüssigkeit hervorgebracht wird, im Verhältniss zu der Menge des Eisenoxyds steht; durch einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Rhodanammonium wird die concentrirte Eisenoxydlösung viel stärker gefärbt als die verdünnte, wenn auch letztere schon viel mehr Eisenoxyd enthält als zur Bindung aller Rhodanwasserstoffsäure nöthig wäre. Man setzt also der Silberlösnng, um sie mittelst Rhodanlösung zu titriren, eine beträchtliche Menge von Eisenoxydlösung zu; wenn genügend Säure vorhanden ist verschwindet die braune Farbe der Eisenlösung vollständig."

*) Der Chemiker wird natürlich das Aequivalentverhältniss vorziehen und 10,8 Grm. Silber auf 1000 CC. nehmen.

saurem Eisenoxyd (im Liter etwa 50 Grm. Eisenoxyd enthaltend) und 150—200 CC. Wasser zu. Aus einer Bürette lässt man jetzt unter stetem Umschwenken die Rhodanlösung zufliessen bis die Flüssigkeit bleibend einen schwach-röthlichen Ton angenommen hat. Die Reaction ist so scharf und sicher, dass man nie über einen Tropfen mehr oder weniger im Zweifel sein und bei öfterer Wiederholung des Versuchs immer die gleiche Menge Rhodanlösung brauchen wird, ohne auch nur die kleinste Differenz zu beobachten; vorausgesetzt, dass die Maassgefässe gut sind.

Gesetzt man habe für 10 CC. Silberlösung 9,6 CC. Rhodanlösung gebraucht, so verdünnt man je 960 CC. der letzteren auf 1000 CC.; 1 CC. zeigt dann 10 Milligramm Silber an. Vor der Anwendung wird diese Lösung nochmals geprüft. Man wägt zu diesem Zwecke 1 Grm. reines Silber ab, löst in 8—10 CC. Salpetersäure, erhitzt auf einem Sandbade bis keine Spur von salpetrigen Dämpfen mehr entweicht, setzt etwa 5 CC. Eisenlösung zu und verdünnt mit etwa 200 CC. Wasser. Nach dem Erkalten lässt man unter fortwährendem Umrühren oder Umschwenken die Rhodansalzlösung zufliessen. Mit dem letzten Tropfen des hundertsten Cubikcentimeters muss die röthliche Färbung deutlich und bleibend eingetreten sein.

Um mittelst dieser Lösung den Silbergehalt einer Silberlegirung zu bestimmen, löst man 1 Grm. der Legirung in Salpetersäure auf und verfährt damit wie für reines Silber soeben angegeben wurde. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Rhodansalzlösung gibt den Feingehalt in Procenten an; $^1/_{10}$ CC. Rhodanlösung entspricht 1 pro Mille Silbergehalt.

In Büretten, welche 100 CC. fassen, können Zehntel eines Cubikcentimeters nur mehr geschätzt werden; um diese Schätzung, die immerhin einige Uebung erfordert, zu umgehen, kann man zum Austitriren zehnfach verdünnte Silber- und Rhodansalzlösungen anwenden, die man aus sehr engen getheilten Pipetten zufliessen lässt. Man bringt die Färbung durch Zehntel-Silberlösung zum Verschwinden und ruft sie durch Zehntelrhodanlösung wieder hervor.

Der Verfasser theilt als Belege zwei in dieser Weise ausgeführte Silberbestimmungen mit.

1) 1 Grm. eines neuen Einmarkstückes wurde behandelt wie oben angegeben. Die röthliche Färbung war bleibend, nachdem eine kaum zu schätzende Spur weniger als 90 CC. der Rhodansalzlösung zugelassen

war, es wurde dann bis gerade 90 CC. zugelassen. Nun wurde Zehntel-Silberlösung zugegeben; nach Zusatz von 0,5 CC. Zehntel-Silberlösung war jede Spur von Röthung verschwunden, zugelassen wurde 1 CC. Zehntel-Silberlösung; zum Wiederhervorrufen der röthlichen Färbung waren 0,8 CC. Zehntel-Rhodansalzlösung erforderlich. Der Silbergehalt der Probe ergibt sich hieraus zu:

$$90 - 0{,}1 + 0{,}08 = 89{,}88 \text{ Procent.}$$

2) 1 Grm. von demselben Einmarkstück wurde in gleicher Weise behandelt. Gebraucht Rhodanlösung 90 CC.; zugesetzt Zehntel-Silberlösung 1 CC.; gebraucht Zehntel-Rhodanlösung 1,2 CC.; Gehalt:

$$90 - 0{,}1 + 0{,}12 = 90{,}02 \text{ Procent.}$$

Differenz beider Bestimmungen 0,04 Procent.

Der Kupfergehalt der Legirungen ist innerhalb gewisser Grenzen ohne Einfluss auf diese Bestimmungsmethode. Der Verfasser hat gefunden, dass ein Kupfergehalt bis zu 70 Procent die Genauigkeit der Bestimmung nicht beeinträchtigt. Bei einem Silbergehalte von nur etwa 20 Procent ist schon einige Uebung erforderlich, um den Eintritt der röthlichen Färbung scharf zu erkennen; sinkt der Silbergehalt noch weiter, so wird die Grenze der Reaction undeutlich, sei es, dass die blaue Farbe der Kupferlösung die rothe Farbe verdeckt oder dass das Kupfersalz auf die Rhodanverbindung einwirkt. Man könnte, um in so silberarmen Legirungen das Silber zu titriren, der Probe eine bestimmte Menge reines Silber zusetzen; man kann aber auch in anderer Weise ohne grosse Umständlichkeit den Zweck erreichen.

Rhodansilber wird durch concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen zersetzt und unter völliger Zerstörung des Rhodans als schwefelsaures Silberoxyd gelöst. Dieses Verhalten lässt sich bei der Titrirung silberarmer Legirungen sehr vortheilhaft benutzen. Man titrirt wie oben angegeben und setzt Rhodanlösung zu, bis die Flüssigkeit stark roth gefärbt ist. Lässt man jetzt ruhig stehen, so setzt sich der Niederschlag sehr rasch vollständig ab, so dass man vermittelst einer einfachen Saugfiltrirvorrichtung die Flüssigkeit leicht und gänzlich klar abziehen kann. Mit der Flüssigkeit wird das Kupfer bis auf einen unbedeutenden Rest entfernt. Das zurückbleibende Rhodansilber übergiesst man mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt im Sandbad. Unter Aufschäumen zersetzt sich das Rhodansilber, es entweichen Blausäure, wahrscheinlich auch Kohlenoxysulfid, darnach schweflige Säure; nach einigen Minuten sieht man den Niederschlag schwarz werden und sich zusammenklumpen;

gibt man jetzt einige Tropfen Salpetersäure zu, so löst sich rasch alles auf. Man erwärmt dann noch, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und die Flüssigkeit farblos geworden ist, lässt erkalten, versetzt mit Eisenlösung, verdünnt und titrirt nochmals mit der Rhodanlösung. Man erhält nach des Verfassers Angabe durchaus zuverlässige Resultate.

Der Verfasser ist der Ansicht, dass seine Methode der Silberbestimmung durch Titrirung mit Rhodansalzlösung dem Gay-Lussac-schen Verfahren an Genauigkeit nicht nachsteht, an Einfachheit und Raschheit der Ausführung es übertrifft. Nichtsdestoweniger nimmt er vorerst noch Anstand seine Methode den Technikern zu empfehlen, er möchte zuvor noch einige Fragen erledigen, welche gerade für die technische Anwendung von wesentlicher Bedeutung sind.

Es ist vor allem zu entscheiden, ob die Rhodansalzlösung bei längerer Aufbewahrung ihren Titer beständig erhält; weiter ist ein etwaiger Einfluss anderer Metalle auf die Resultate der Silbertitrirung zu untersuchen; auch wäre es wünschenswerth, ein luftbeständiges Rhodansalz, das sich in trockenem Zustande genau abwägen lässt, zur Herstellung der Titrirflüssigkeit verwenden zu können.

Endlich scheint dem Verfasser das oben für die Bestimmung des Feingehaltes sehr kupferreicher und silberarmer Legirungen angegebene Verfahren noch nicht einfach genug.*)

Volhard stellt weitere Mittheilungen nach Abschluss seiner Untersuchungen in dieser Richtung in Aussicht.

*) Vielleicht dürfte sich eine für solche silberarme Legirungen geeignetere Titrirmethode auf Grund einer Beobachtung entwickeln lassen, welche der Verfasser erst vor Kurzem machte. Es ist bekannt, dass Silber eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zu allen Kohlenstickstoffsäuren hat; die Salze solcher Säuren werden in der Regel, selbst wenn sie ganz unlöslich sind, durch Silbersalze zersetzt. Salpetersaures Silberoxyd zerlegt z. B. die unlöslichen Ferrocyanmetalle; Ferrocyankupfer wird durch Silberlösung augenblicklich entfärbt, Kupfer geht in Lösung und Silber tritt an Stelle des Kupfers mit dem Ferrocyan in Verbindung. In der salpetersauren Lösung einer Kupfersilberlegirung entsteht daher bei allmählichem Zusatz einer verdünnten Ferrocyankaliumlösung nicht eher die rothbraune Kupferverbindung, als bis alles Silber als Ferrocyansilber niedergeschlagen ist. Das Ferrocyansilber bildet jedoch, da es farblos und etwas durchscheinend ist, für die Farbe der Kupferverbindung keine gute Folie, es ist schwer, die erste Spur von Färbung zu erkennen. Dagegen scheint man, nach einigen Vorversuchen, recht gute Resultate zu erzielen, wenn man nur eine abgemessene zur Fällung des Silbers nicht ausreichende Menge von

Ueber das Verhalten von Platin- und Palladiumsalzen zu ameisensaurem Natron theilt R. Böttger*) Folgendes mit.

Setzt man eine hinreichende Quantität ameisensauren Natrons zu einer Platinchloridlösung, so erfolgt selbst bei einer Temperatur von 100° C. keine Reduction, bei einer gleichen Behandlung einer Chlorpalladiumlösung dagegen, und zwar schon bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur sehr langsam, bei 50° C. momentan, die Ausscheidung metallischen Palladiums in Form von Palladiumschwarz.

Zur Analyse der Silicate. C. Jehn**) macht darauf aufmerksam, dass die käufliche Flusssäure häufig arsenige Säure enthält. Verwendet man solche arsenhaltige Flusssäure zum Aufschliessen von Silicaten, in welchen neben Eisenoxyd auch Eisenoxydul durch Titrirung mit Chamäleonlösung bestimmt werden soll, so wird der Gehalt an Eisenoxydul natürlich zu hoch gefunden werden. Die Chamäleonlösung wird nämlich nicht nur das Eisenoxydul in Oxyd, sondern auch sämmtliche vorhandene arsenige Säure in Arsensäure überführen. Es ist demnach bei Ausführung einer derartigen Analyse unerlässlich, sich zunächst zu vergewissern, ob die zu verwendende Flusssäure arsenige Säure enthält oder nicht. Ist ersteres der Fall, so räth der Verfasser, vor dem Gebrauch die arsenige Säure mittelst Kaliumpermanganats in Arsensäure zu verwandeln.

Zur Analyse des Kupfers. W. Hampe hat eine grössere Arbeit «Beiträge zur Metallurgie des Kupfers» ***) publicirt, aus welcher wir als analytisch wichtig und interessant das Folgende mittheilen.

I. Einleitung. Das im Handel vorkommende Kupfer ist niemals reines Metall, sondern stets durch grössere oder kleinere Mengen fremdartiger Stoffe verunreinigt, die seine Eigenschaften so wesentlich beeinflussen, wie es kaum bei einem anderen Metalle, Eisen vielleicht

---

Blutlaugensalzlösung zusetzt und dann mit verdünnter Salzsäure von bekanntem Gehalt austitrirt. Sobald das noch in Lösung befindliche Silber in Chlorsilber übergegangen ist, wird durch den nächsten Tropfen Salzsäure Ferrocyanwasserstoff aus dem Ferrocyansilber ausgeschieden, es bildet sich Ferrocyankupfer, das jetzt auf dem weissen Chlorsilber auch in minimaler Menge eine deutlich erkennbare Färbung hervorbringt.

*) Jahresbericht d. physik. Ver. z. Frankfurt a. M. 1872—73 p. 11.

**) Archiv d. Pharm. [3] 1, 481.

***) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen **27**, 205. Vom Verfasser eingesandt.

ausgenommen, statt hat. Offenbar ist es deshalb praktisch wichtig, zugleich aber auch wissenschaftlich interessant, den Einfluss dieser Beimengungen zu ermitteln; kennt man die Wirkung jedes einzelnen Stoffes genau, so hat man damit die unentbehrlichste Grundlage zur Bekämpfung jener schädlichen Einflüsse gewonnen.

Die Literatur über diesen Gegenstand beschränkt sich fast lediglich auf die Angaben Karsten's in seiner Metallurgie vom Jahre 1832. Nur wenig Neues ist seit jener Zeit hinzugetreten und wo mehrfache Untersuchungen vorliegen, stehen ihre Ergebnisse oft im Widerspruch zu einander. Es braucht nur an die Verschiedenheit der Meinungen über den Einfluss des Arsens, Siliciums, Schwefels, des Kohlenstoffs etc. erinnert zu werden. Solche Abweichungen in den Angaben erklären sich, nach Ansicht des Verfassers, aus zwei Ursachen. Erstens sind alle jene älteren Beobachtungen nicht durch Versuche mit chemisch reinen Stoffen und unter Umständen angestellt worden, welche jede Verunreinigung mit einem dritten Körper völlig ausschlossen, und zweitens war die analytische Chemie nicht ausgebildet genug, um für sämmtliche im Kupfer vorkommenden Verunreinigungen hinreichend exacte Bestimmungen zu gestatten. Manche der von Karsten aufgefundenen und benutzten Methoden sind sogar nachweislich falsch, so seine Bestimmung des Kupferoxyduls und Kohlenstoffs im Kupfer.

Dann aber lag auch die Ermittelung der Verbindungsform, in welcher die fremden Beimengungen im Kupfer vorhanden sind, gänzlich ausser dem Gesichtskreise Karsten's und seiner Zeitgenossen. Man glaubte diese Frage völlig gelöst, indem man nicht den leisesten Zweifel daran hegte, dass jedes fremde Metall als solches, der Sauerstoff lediglich als Kupferoxydul im Kupfer zugegen sei. Als später vereinzelte Stimmen auftauchten, welche es für möglich hielten, dass die fremden Metalle zum Theil im oxydischen Zustande vorkommen könnten, stellten sich dem experimentellen Beweise dieser Hypothese in Bezug auf die meisten Metalle unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen, so dass der Versuch dazu entweder gar nicht gemacht oder doch nicht in umfassender Weise durchgeführt wurde. Ein eingehendes Studium zeigte indessen die Möglichkeit einer Lösung dieses analytischen Problems, und da dasselbe allein den Schlüssel zur Beurtheilung der Constitution des Handelskupfers, sowie seiner merkwürdigen Veränderungen beim Ueberpolen abgab, so musste die Lösung jedenfalls versucht werden. In wie weit dieselbe gelungen ist, mag man aus den späteren Mittheilungen ersehen.

Zur Bestätigung und Erweiterung der aus den analytischen Ergebnissen abgeleiteten Folgerungen wurde eine sehr grosse Zahl von Legirungen künstlich aus chemisch reinen Stoffen erzeugt und ihr Verhalten studirt. Auf diese Weise gelang es, sich ein zuverlässiges Urtheil über die Wirkung einer bestimmten Quantität jedes einzelnen Stoffs zu bilden.*)

II. Methode der Analyse. Bei der Analyse des Werkkupfers wurde als Hauptziel die Ermittelung seiner Constitution in's Auge gefasst.**)

Allerdings lässt sich nicht verkennen, dass die Ermittelung der Constitution des Werkkupfers zu den mühsamsten analytischen Arbeiten gehört. Machen schon die äusserst kleinen Mengen der zu bestimmenden Stoffe — die Summe der fremden Beimengungen beträgt in einem guten Raffinadkupfer selten mehr als 0,4 bir 0,7 % — ganz besondere analytische Methoden erforderlich, so ist dies in noch weit höherem Grade zur Feststellung der Verbindungsform jener Einmengungen nothwendig. Die Auffindung brauchbarer Methoden für diesen Zweck erforderte eine umfangreiche Arbeit, da die Literatur nur sehr spärliche Hülfsmittel bot und manche Verfahren, z. B. die zur Bestimmung des Kupferoxyduls empfohlenen, sich bei näherer Prüfung als fehlerhaft erwiesen. Erst nachdem man sich durch die sorgfältigsten Controlversuche überzeugt hatte, dass jede einzelne gewählte Methode die gewünschte Zuverlässigkeit und Schärfe besass, ward sie benutzt.

---

*) Bezüglich dieser Mittheilungen muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

**) Welchen Nutzen derartige Untersuchungen versprechen, selbst wenn die Lösung der gestellten Aufgabe nur theilweise gelingt, zeigt am besten ein Blick auf die Eisenindustrie. Diese verdankt ihre hohe Ausbildung unzweifelhaft zum nicht geringen Theile der genauen Kenntniss des Einflusses, den der Kohlenstoff durch seine Bindungsweise, wie seine Menge auf das Product ausübt. Man sage nicht, für die Kupferindustrie lägen die Verhältnisse anders, hier habe die Kenntniss der Constitution des Werkkupfers weit weniger Bedeutung als bei der Eisenbranche. In ähnlicher Weise, wie die Umwandlung von Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff dem Eisen wesentlich andere Eigenschaften ertheilt, bewirkt der Uebergang von wenigen Hundertsteln Procenten antimonsauren Wismuthoxyds in den metallischen Zustand ein völliges Unbrauchbarwerden des vorher vorzüglichen Raffinadkupfers. Möchte dieses Beispiel, dem trotz der Neuheit des betretenen Feldes leicht noch andere hinzugefügt werden könnten, das Interesse der betheiligten Industrie für diesen Gegenstand wecken und zu weiteren Untersuchungen Veranlassung geben!

(Anmerkung des Verfassers.)

a) Bestimmung der metallischen Beimengungen ohne Rücksicht auf ihre Verbindungsformen.

Die quantitative Bestimmung der im Raffinadkupfer enthaltenen Metalle erfordert wegen ihrer geringen Menge die Inangriffnahme so grosser Probequantitäten, dass die gewöhnlichen Fällungsmittel des Kupfers zu voluminöse Niederschläge geben, um eine erfolgreiche weitere Verarbeitung zu gestatten. Bei Benutzung von Schwefelwasserstoff als Fällungsmittel tritt dieser Uebelstand schon bei Anwendung weniger Gramme ein, und auch die Fällung als Rhodanür, das sich seiner körnigen Beschaffenheit wegen noch am leichtesten auswaschen lässt, gestattet nicht wohl mehr als 10 Gramm Probegut auf einmal zu verwenden. Und doch sind 10 Gramm in vielen Fällen ein bei weitem ungenügendes Quantum, um wägbare Mengen der fremden Beimengungen zu erhalten. Wollte man mehrere Portionen zu 10 Gramm fällen und dann die Filtrate resp. Decantate vereinigen, so würde dadurch die so schon sehr mühsame und zeitraubende Arbeit auf das Ungebührlichste erschwert werden.

Mittel, nur die fremden Beimengungen zu fällen und das Kupfer in Lösung zu lassen, gibt es nicht, sobald es sich um vollständige Analysen handelt. Für solche Fälle, wo eine approximative Bestimmung des Arsens, Antimons, Bleies und Wismuths genügt, mag ein von Abel und Field*) vorgeschlagenes Verfahren ausreichen, nämlich die Kupferlösung, nach dem Versetzen mit etwas salpetersaurem Bleioxyd, mit Ammoniak zu übersättigen und in dem entstandenen Niederschlage dann die gesuchten Körper zu bestimmen. Auf völlige Genauigkeit kann das Verfahren aber keinen Anspruch machen.

Auch die Bestimmung des Gehalts an reinem Kupfer, die jedenfalls zur Controle der Richtigkeit einer Analyse sehr wünschenswerth erscheint, lässt sich bei dem Raffinadkupfer nach den älteren Methoden weder gewichts- noch maassanalytisch mit ausreichender Schärfe bewerkstelligen. In dieser Beziehung nun gewährt das elektrolytische Verfahren der Kupferbestimmung, das sich in dieser Zeitschrift **11**, 1 ausführlich beschrieben findet, vollständige Hülfe. Die ausserordentliche Schärfe und Sicherheit dieser Methode veranlasste den Verfasser, statt des in der citirten Abhandlung vorgeschriebenen Probequantums von 2 Gramm eine

*) Diese Zeitschrift **1**, 251.

weit grössere Menge — 25 Gramm — auf einmal der Elektrolyse zu unterwerfen. Der Erfolg war ein vollständiger. Es gelingt auf diese Weise nicht nur der Kupferbestimmung die Schärfe von Atomgewichtsbestimmungen zu geben, sondern man kann auch sehr beträchtliche Quantitäten von Werkkupfer auf einmal verarbeiten, da die Abscheidung des Kupfers aus der Lösung durch den galvanischen Strom keine Schwierigkeiten verursacht und die fremden Metalle sich in der elektrolysirten Flüssigkeit ohne alle Verluste ansammeln. Die Vortheile aber, welche die Verwendbarkeit grosser Probemengen gewährt, brauchen nicht weiter erläutert zu werden. Angeführt sei nur, dass z. B. dadurch die quantitative Bestimmung des Antimons in Mansfelder Kupfern gelingt, während die Nachweisung dieses Körpers in den dortigen Schiefern und Hüttenproducten bislang nicht möglich gewesen war.*)

Die Anwendung von Kupferfeilspänen zur Analyse ist unzweckmässig. Einmal enthalten dieselben stets, selbst bei Benutzung der besten englischen Feile, von dieser abgebrochene Eisentheilchen eingemengt, oft bis 0,4 %, und dann haften ihnen immer einige Hundertstel Procente fettiger Stoffe an, die theils von der Feile, theils vom Anfassen mit den Fingern herrühren mögen und sich beim Erhitzen der Feilspäne durch brenzlichen Geruch verrathen. Während die Eisenpartikelchen durch sorgfältiges Behandeln mit einem Magneten ziemlich leicht und vollständig entfernt werden können, ist die Beseitigung der fettigen Stoffe umständlicher. Dieser Punkt wird bei der Kupferoxydulbestimmung noch besonders besprochen werden. Ehe der Verfasser die nöthigen Erfahrungen gesammelt hatte, ward hierdurch die Veranlassung gegeben, dass mehrere im übrigen mit grösster Sorgfalt ausgeführte Raffinad-Analysen einen nennenswerthen Verlust ergaben und wiederholt werden mussten, um den Fehler aufzufinden.

Aus den genannten Gründen erscheint es zweckmässig, das Kupfer in abgemeisselten, blanken Stücken abzuwägen. Zu jeder Analyse verwendet man zwei Portionen à 25 Gramm circa. Jede Portion wird in einem Becherglase in einem Gemische von etwa 200 CC. Wasser und 175 bis 180 CC. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht bei mässiger Wärme so lange digerirt, bis keine Spur eines metallischen Rückstandes mehr sichtbar ist. Die entstandene Lösung versetzt man, ohne Rücksicht darauf, ob sie völlig klar erscheint, oder, wie bei man-

*) Vergl. diese Zeitschrift 11, 9.

chen Kupfern, einen feinen Niederschlag von antimonsauren Salzen etc. suspendirt enthält, mit 25 CC. chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit etwas Wasser verdünnt war, um ein Spritzen zu verhüten. Die Menge der Schwefelsäure beträgt etwa 4 CC. mehr als zur Ueberführung von 25 Gramm Kupfer aus dem salpetersauren Salze in das schwefelsaure erforderlich ist. Flüssigkeit sammt etwa vorhandenem Niederschlag bringt man in eine geräumige Porcellanschale und dampft im Wasserbade zur Trockne; ist dieses erreicht, so erhitzt man auf einem trockenen Marienbade so lange, bis der geringe Ueberschuss von freier Schwefelsäure sich völlig verflüchtigt hat. Kommen keine Schwefelsäuredämpfe mehr und ist die Schale völlig erkaltet, so bedeckt man sie mit einer Glasschale und setzt etwa 20 CC. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht hinzu; dann lässt man ganz allmählich Wasser einfliessen, wobei man das Deckglas nur an einer Stelle lüftet, um ein etwaiges Spritzen unschädlich zu machen. Im Ganzen werden etwa 350 CC. Wasser zugegeben. Nachdem durch Erwärmen und Umrühren der Kupfervitriol sich gelöst hat, gibt man genau so viel Cubikcentimeter einer titrirten Salzsäure (1 CC. = 0,001 Gramm Silber) hinzu, als das in der abgewogenen Kupfermenge enthaltene Silber zur Fällung als Chlorsilber erfordert. Zu dem Ende muss der Silbergehalt vorher durch eine Probe genau ermittelt sein. Man lässt 24 Stunden stehen und filtrirt dann den aus Chlorsilber, schwefelsaurem Bleioxyd, Antimonsäure, resp. antimonsauren Salzen bestehenden Niederschlag durch ein möglichst kleines Filter von schwedischem Papier ab und wäscht Schale und Niederschlag völlig aus. Bemerkt sei, dass die Schale unter allen Umständen mit heisser concentrirter Salzsäure ausgespült werden muss, weil sich oft kleine Mengen von Antimonsäure so fest ansetzen, dass sie auf mechanische Weise nicht entfernt werden können. Die Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein. Erhält man einen Niederschlag, so vereinigt man diesen später mit der Hauptmenge des Schwefelantimons.

Die Kupferlösung wird nebst dem Waschwasser in einem Glase aufgefangen, dessen Dimensionen dem zur Elektrolyse dienenden Platinconus angepasst sind und zugleich der Flüssigkeit genügenden Raum gewähren. Das Volumen derselben beträgt etwa 400 bis 450 CC. Der Verfasser benutzte Gläser von 9,2 Centimeter lichter Weite und 15 Centimeter Höhe. Die Elektrolyse erfolgt in der üblichen Weise, unter Anwendung eines constanten galvanischen Stroms, der aus einer verdünn-

ten Schwefelsäure (1 : 12) in 30 Minuten etwa 130 CC. Knallgas entwickelt. Es ist nicht nothwendig, diese Stromstärke genau einzuhalten. Bei des Verfassers Versuchen schwankte dieselbe von 180 bis 90 CC. Das Kupfer scheidet sich auf dem Platinconus in fest anhaftender Form ohne Störung ab. Bei der zuerst angegebenen Stromstärke ist die Ausfällung in etwa 72 Stunden beendigt. Wenn die Lösung farblos erscheint und sich bei ihrer Verdünnung mit Wasser auf der dann neu eintauchenden Fläche des Platinconus nach einiger Zeit nur noch ein Hauch von metallischem Kupfer ansetzt, ist die Fällung beendigt und es würde bei weiterer Einwirkung des Stromes nun Arsen und Antimon sich abscheiden. Indessen braucht man in dieser Beziehung nicht übertrieben ängstlich zu sein, da die Fällung jener Metalle bei den kleinen Mengen, in denen sie zugegen sind, aus der scharf sauren Lösung nur langsam erfolgt. Lässt man den Strom absichtlich länger einwirken, so reichen oft 1 bis 2 Stunden nicht aus, um auf der rosenrothen Kupferfläche fahle Streifen oder Flecken hervorzubringen, das sicherste Zeichen, dass noch keine Spur von Arsen oder Antimon sich abgeschieden hat. Da sehr kleine Mengen von Kupfer stets in der Lösung bleiben und es ganz gleichgültig ist, ob diese Menge ein wenig grösser oder geringer ausfällt, so kann Jemand, der noch nicht die nöthige Uebung im Erkennen des Endes der Ausfällung besitzt, den Strom unterbrechen, wenn die Flüssigkeit noch einen schwachen Stich in's Bläuliche besitzt. Unter diesen Umständen ist eine Abscheidung von Arsen oder Antimon unmöglich.

Ist jener Punkt eingetreten, so senkt man in das Glas einen mit Wasser gefüllten Heber, dessen längerer Schenkel in einen grossen Kolben mündet, setzt den Heber in Thätigkeit und giesst aus bereit stehenden Spritzflaschen in demselben Maasse, als die Lösung abgezogen wird, Wasser nach, so lange bis die Gasentwickelung am positiven Pole aufhört. Es ist dies ein Zeichen, dass die Flüssigkeit im Fällungsglase nicht mehr sauer reagirt. Jetzt erst unterbricht man den galvanischen Strom, spritzt das Kupfer nochmals über dem Glase mit Wasser ab, dann sofort über einem anderen Gefässe mit absolutem Alkohol, und trocknet es sogleich. Am einfachsten geschieht dieses durch Einhalten des Conus in die heisse Luft einer durch die Flamme einer Lampe erhitzten grossen Platin- oder Silberschale. Nach dem völligen Trocknen und Erkalten wird der Conus mit dem anhaftenden Kupfer, dessen prachtvolle rosenrothe Farbe den Beweis der Reinheit in sich trägt, gewogen.

Man nimmt nun die Platinspirale, welche den positiven Pol bildete, aus dem Glase heraus und spült dieses sowie auch den Heber nochmals in den Kolben ab. Dieser enthält dann etwa 4 Liter Flüssigkeit. An der Platinspirale befindet sich fast stets ein brauner Anflug von Bleisuperoxyd, denn wenn auch die grösste Menge des Bleies nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure als schwefelsaures Salz zurückblieb, so darf man doch nicht vergessen, dass kleine Mengen dieser Verbindung durch zugesetzte freie Salpetersäure wieder gelöst werden konnten. Aus dieser stammt jenes Bleisuperoxyd. Man spritzt die Spirale über einer kleinen Porzellanschale mit concentrirter Salzsäure ab, wodurch sofort eine Lösung zu Chlorblei erfolgt, dem sich in Folge der Einwirkung des frei werdenden Chlors auf das Platin Spuren von Platinchlorid beimengen. Man dampft die Lösung mit etwas Schwefelsäure zur Trockne, verjagt diese und glüht. Dadurch hinterbleibt ein Gemenge von ein wenig metallischem Platin und schwefelsaurem Bleioxyd, aus dem sich letzteres durch Salzsäure leicht ausziehen lässt. Seine Lösung wird vorläufig aufbewahrt.

In der bisher angegebenen Weise verfährt man auch mit der zweiten Portion von 25 Gramm Probegut und vereinigt dann zum Zwecke der weiteren Verarbeitung die entsprechenden Niederschläge und Lösungen.

Beginnen wir mit der Verarbeitung der Flüssigkeit, welche von dem elektrolytisch gefällten Kupfer abgehebert wurde. Man kocht sie zunächst in dem Kolben stark ein, spült sie dann in eine Porzellanschale, dampft auf dem Wasserbade ab und verflüchtigt zuletzt auf einem trockenen Marienbade die grosse Menge freier Schwefelsäure bis auf wenige Tropfen. Anfänglich wurde befürchtet, es möchte hierbei auch Arsen fortgehen, aber die völlige Uebereinstimmung doppelt ausgeführter Analysen zeigte, dass dies nicht der Fall sei. Das Arsen ist als Arsensäure zugegen und die Siedetemperatur der Schwefelsäure nicht hoch genug, um eine Spaltung in Sauerstoff und flüchtige arsenige Säure herbeizuführen. Den Rückstand in der Schale erwärmt man mit concentrirter Salzsäure, verdünnt ein wenig mit Wasser und filtrirt. Auf dem Filter bleibt gewöhnlich etwas Kieselsäure, die aus den benutzten Glasgefässen stammt. Ihr Filtrat sättigt man mit Schwefelwasserstoff, lässt bei 75 ° C. 24 Stunden stehen, wiederholt dann die Sättigung mit jenem Gase und dunstet den Ueberschuss bei mässiger Wärme ab, um so eine vollständige Fällung des Arsens zu bewerkstelligen. Bevor man den Niederschlag filtrirt, wird erst die oben erwähnte Lösung von Chlorblei aus dem Bleisuperoxyd der Platinspirale so weit verarbeitet, dass ihr Blei als Schwefelmetall mit

auf dasselbe Filter gebracht werden kann. Man übersättigt zu dem Ende die Lösung mit Ammoniak, säuert dann mit Salpetersäure an und fällt nun mit Schwefelwasserstoff. Auf diese Weise wird leicht eine vollständige Fällung des Bleies erzielt, die durch directes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Chlorbleies nur schwierig zu erreichen gewesen wäre. Man filtrirt das ausgeschiedene Schwefelblei zuerst, dann durch dasselbe Filter den Eingangs erwähnten (aus der Schale, in welcher das Eindampfen mit Schwefelsäure geschehen war, durch Auswaschen mit Salzsäure und Fällen mit Schwefelwasserstoff etwa erhaltenen) Niederschlag von Schwefelantimon, giesst die Filtrate fort und sammelt nun auf dem nämlichen Filter den Schwefelwasserstoff-Niederschlag aus der elektrolysirten Flüssigkeit. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Eisens, Nickels etc.

Inzwischen hat man auch das Gemenge von Chlorsilber, schwefelsaurem Bleioxyd, antimonsauren Salzen u. s. w., das aus der ursprünglichen, mit Schwefelsäure eingedampften und dann mit Salzsäure versetzten Kupferlösung stammt, folgendermaassen verarbeitet. Nachdem der Niederschlag von den beiden Filtern thunlichst abgerieben und vorläufig zur Seite gestellt ist, werden diese durch Eindampfen mit rauchender Salpetersäure in einem Porzellantiegel und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes mit einigen Körnchen salpetersauren Ammons zerstört. Dann wird der Niederschlag in den Tiegel geschüttet und darin mit der 3 fachen Menge kohlensauren Natrons und Schwefels geschmolzen. Auf diese Weise erfolgt die Aufschliessung etwa vorhandener antimonsaurer Salze leicht und vollständig. Man lässt die Schmelze in Wasser vollständig zerfallen und filtrirt die heisse Lösung durch jenes Filter, welches die Schwefelwasserstofffällungen aus den übrigen Flüssigkeiten enthält. Ausgewaschen wird zuerst mit verdünnter Schwefelkaliumlösung, später mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser. Das Filtrat enthält alles Arsen, Antimon, Zinn als Sulfosalze, der Niederschlag alles Blei, Silber, Wismuth und Kupfer als Schwefelmetalle.

Diese werden jetzt mit erwärmter, mässig starker Salpetersäure wiederholt übergossen, wobei der Trichter mit einem Uhrglase bedeckt sein muss, um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden. Das ausgewaschene und getrocknete Filter wird verbrannt, die Asche mit der salpetersauren Lösung vereinigt, diese aufgekocht und filtrirt. Ist nur wenig Wismuth zugegen, so fällt man aus ihr das Silber durch Salzsäure, dampft das Filtrat mit Schwefelsäure fast zur Trockne, filtrirt das

schwefelsaure Bleioxyd nach dem Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure und 12stündigem Stehen ab und trennt schliesslich Wismuth und Kupfer durch kohlensaures Ammon. Bei grösseren Mengen von Wismuth neutralisirt man die salpetersaure Lösung mit kohlensaurem Natron, versetzt mit Cyankalium im Ueberschuss, filtrirt Wismuthoxyd und Bleioxyd ab und fällt aus dem Filtrate das Silber durch vorsichtiges Ansäuern mit Salpetersäure als Cyansilber. Sein Filtrat wird mit Schwefelsäure zur Trockne gebracht, um die Cyanverbindungen zu zerstören, der Rückstand mit Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen, filtrirt und aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff das Kupfer gefällt. Das Gemenge von Wismuthoxyd und Bleioxyd löst man in heisser Salzsäure, dampft im Wasserbade bis auf einen sehr geringen Rückstand ein und giesst diesen in viel Wasser. Nach 24stündigem Stehen filtrirt man den Niederschlag, welcher sämmtliches Wismuth enthält, ab, löst ihn in Salpetersäure, fällt mit kohlensaurem Ammon, kocht und wartet bis zur Filtration wieder 24 Stunden. Die Lösung des Chlorbleies fällt man durch Schwefelammonium und verwandelt das abfiltrirte Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd, als welches es gewogen wird.

Wenn die oben erwähnte Lösung der Sulfosalze kein Zinn enthält, wie bei den von dem Verfasser untersuchten Kupfern, es sich mithin nur um die Scheidung von Arsen und Antimon handelt, so bewerkstelligt man diese am besten durch Ausfällen der Sulfosalze mittelst verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Lösen des Niederschlages in frisch bereitetem Schwefelammonium, Verdunsten dieser Lösung, Oxydiren des Rückstandes mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, Zusatz von Weinsäure, dann Ammoniak im Ueberschuss, Filtriren und Fällen der Arsensäure mit Magnesiamixtur. Der abfiltrirte Niederschlag wird stets nochmals in Salzsäure gelöst, wieder mit Ammoniak gefällt und entweder durch Trocknen bei 100^0 C. als $2MgO, AmO, AsO_5 + 1$ aq. gewogen, oder man fällt aus seiner salzsauren Lösung alles Arsen durch Schwefelwasserstoff und bestimmt aus dem Filtrat die Magnesia als phosphorsaures Salz, dessen Menge der Berechnung des Arsens zu Grunde gelegt wird. Dieses Verfahren erweist sich namentlich bei grösseren Arsenmengen besonders vortheilhaft, da alle Unsicherheiten wegfallen, welche mit dem Trocknen grösserer Mengen von arsensaurer Ammon-Magnesia bis zu constantem Gewichte bekanntlich verbunden sind. Aus dem angesäuerten Filtrate der arsensauren Ammon-Magnesia wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt und bei kleinen Mengen als SbO_4, bei grösseren stets

als SbS_3 gewogen. Im letztern Falle sammelt man es nach der Vorschrift von R. Fresenius auf einem Asbest- oder Glasfilter, das sich in einer ausgezogenen Röhre befindet und mit dieser gewogen ist, so dass das Erhitzen des Niederschlages im Kohlensäurestrome sofort in dem Rohre vorgenommen werden kann.

Was endlich die Bestimmung des Eisens, Kobalts, Nickels etc. betrifft, so wird das Filtrat vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage, das jene Metalle als Chlorverbindungen und Sulfate enthält, eingedampft, bis aller Schwefelwasserstoff verjagt ist, mit etwas Salpetersäure gekocht und dann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Es fällt Eisenoxyd, während Nickel und Kobalt in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleiben. Nur ganz kleine Mengen von Nickel haften dem Eisenoxyd an und müssen durch zweimalige Wiederholung der Lösung und Fällung mit Salzsäure und Ammoniak von ihm getrennt werden. Das Eisenoxyd wird ausgewogen und nachher die gewichtsanalytische Bestimmung durch eine maassanalytische controlirt.

Die erhaltene ammoniakalische Lösung des Nickels und Kobalts eignet sich vortrefflich zu einer elektrolytischen Ausfällung jener Metalle. Der Verfasser fand die Angabe,*) dass diese Methode alle älteren Bestimmungsarten des Nickels und Kobalts an Schärfe übertreffe, vollkommen bestätigt. Sie verdient in der That die grösste Beachtung. Bei der nöthigen Vorsicht lässt sich keine Spur von Nickel oder Kobalt in der elektrolysirten Flüssigkeit nachweisen. Zur Trennung der beiden Metalle von einander löst man sie, nach dem Auswägen, mittelst Salzsäure von dem Platincylinder ab, dampft die Lösung fast zur Trockne und setzt salpetrigsaures Kali hinzu. Das ausgeschiedene Kobaltsalz filtrirt man, löst es in Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak und fällt das Kobalt wieder durch den Strom als festen metallischen Ueberzug auf einem Platincylinder aus. Die Differenz ergibt das Nickel; es kann aber auch direct bestimmt werden, indem man dasselbe entweder als Oxyd durch Kali fällt und auswägt, oder aus der salzsauren und mit Ammoniak übersättigten Lösung elektrolytisch abscheidet.

Schliesslich muss noch auf einen Umstand besonders aufmerksam gemacht werden. Es ist im Obigen bei der Trennung von Blei, Silber u. s. w. auch auf Wismuth Rücksicht genommen. Dieses könnte befrem-

*) Siehe die Mittheilungen der Mansfeldschen Ober-Berg- und Hüttendirection in Eisleben über diesen Gegenstand in dieser Zeitschrift 11, 10 ff.

den, weil Wismuth durch den galvanischen Strom gleichzeitig mit dem Kupfer gefällt wird, mithin in der elektrolysirten Flüssigkeit nicht mehr enthalten sein kann. In der That trifft dieses auch für alles Wismuth zu, das bei der Behandlung des Kupfers mit Salpetersäure in Lösung geht, aber manche Kupfer enthalten jenes Metall ganz oder zum Theil in einer unlöslichen Verbindungsform und dieses Wismuth gelangt nach dem Aufschliessen des Rückstandes etc. bei dem befolgten Gange schliesslich mit Schwefelblei, Schwefelsilber und Schwefelkupfer zusammen.

Die Fällbarkeit des Wismuths durch den galvanischen Strom macht eine besondere Prüfung des elektrolytisch ausgeschiedenen Kupfers auf jenes Metall nothwendig. Seine Menge muss bestimmt werden, um die Quantität des gefällten reinen Kupfers aus der Differenz berechnen zu können, dann aber auch, weil ihre Kenntniss wegen des ausserordentlich schädlichen Einflusses des Wismuths auf die Qualität des Kupfers von besonderem Interesse ist. Nach vielen vergeblichen Versuchen, sehr kleine Mengen von Wismuth aus grossen Kupferquantitäten zu isoliren und scharf zu bestimmen, führte schliesslich folgendes Verfahren zum Ziele. Man löst das wismuthhaltige Kupfer in einer eben hinreichenden Menge von Salpetersäure — für 50 Gramm Kupfer etwa 350 CC. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht, — bringt die Lösung in einen geräumigen Kolben, versetzt mit einem grossen Ueberschusse von concentrirter Salzsäure und kocht nun so lange ein, bis alle Salpetersäure entfernt ist und der Kolbeninhalt aus Chlormetallen besteht. Wenn nöthig, giesst man während des Einkochens Salzsäure nach. Nachdem der Ueberschuss von dieser in einer Porzellanschale im Wasserbade verdampft ist, und der Rückstand eine braune Farbe angenommen hat, giesst man eine grosse Menge kochenden Wassers hinzu. Es fällt alles Wismuth gemengt mit etwas basischem Kupfersalz aus. Man filtrirt nach 24 Stunden ab und bewerkstelligt die Trennung der beiden Metalle entweder gleich durch kohlensaures Ammon in salpetersaurer Lösung, ober bei grössern Mengen von basischem Kupfersalz erst nach vorhergegangener nochmaliger Fällung der salzsauren Lösung durch Wasser. Das Verfahren gibt sehr gute Resultate. Auf synthetischem Wege dargestellte Legirungen aus chemisch reinem Kupfer und Wismuth ergaben bei der Analyse durch Verwandlung in Chlormetalle und Fällen mit Wasser genau richtige Gehalte an Wismuth.

b) Bestimmung der Verbindungsformen der metallischen Beimengungen.

Die Untersuchung, ob die im Kupfer enthaltenen fremden Beimengungen ganz oder zum Theil als regulinische Metalle oder in Form von Oxyden und Salzen vorhanden sind, erfordert zwei Versuchsreihen, nämlich quantitative Analysen der Rückstände, welche hinterbleiben:

1) beim Behandeln des Kupfers mit Salpetersäure,
2) beim Behandeln desselben mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd.

Zu 1. Zusammensetzung des Rückstandes, welcher beim Behandeln von Werkkupfer mit Salpetersäure bleibt.

Bereits mehrfach hat man beobachtet, dass beim Lösen mancher Kupfersorten in mässig starker Salpetersäure ein schlammähnlicher Rückstand bleibt, aber man hielt ihn entweder, wie Abel und Field, für ein Gemenge erdiger Substanzen und Schlacken, oder glaubte, er sei durch Einwirkung der Salpetersäure auf die vorhandenen fremden Metalle entstanden, es genüge daher, bei der Analyse seinen Metallgehalt in Rechnung zu bringen.

So erhielt Reischauer*) z. B. aus $1^1/_2$ Kilogramm reinem Kupferblech, das hinsichtlich seiner Dehnbarkeit zu wünschen übrig liess, aber in München vielfach von den Kupferschmieden verwandt wurde, durch Lösen in Salpetersäure 32 Gramm eines unlöslichen Rückstandes folgender Zusammensetzung:

Antimonsäure	= 66,61	pCt.
Bleioxyd	= 10,91	«
Kupferoxyd	= 7,97	«
Zinnsäure	= 2,28	«
Nickeloxydul	= 2,17	«
Eisenoxyd	= 1,66	«
Wasser	= 8,22	«
	= 99,82	pCt.

Daraus berechnet sich der Gehalt an den einzelnen regulinisch gedachten Metallen zu:

*) Wagner, Jahresbericht 10, 114.

	in 100 Theilen Rückstand	in 100 Theilen Kupfer
Blei . . . . =	10,19 pCt.	0,21 pCt.
Kupfer . . . =	6,37 «	0,13 «
Zinn . . . . =	1,79 «	0,04 «
Antimon . . . =	50,19 «	1,04 «
Eisen . . . . =	1,16 «	0,02 «
Nickel . . . . =	1,71 «	0,04 «
	71,41 pCt.	1,48 pCt.

Reischauer lässt es unerörtert, ob die ausgeschiedenen Verbindungen fertig gebildet im Kupfer enthalten waren, oder erst durch Einwirkung der Salpetersäure entstanden. Dass letzteres zum Theil der Fall gewesen sein muss, wird indessen durch den Wassergehalt des Sediments, das auf Antimonsäurehydrat deutet, sehr wahrscheinlich.

Der Erste, welcher sein Augenmerk auf jene Frage richtete, war Fleitmann.*) Er sagt unter Bezugnahme auf vorstehende Abhandlung Reischauer's, dass er durch länger fortgesetzte Untersuchungen zu folgenden Resultaten gekommen sei: «Das Kupfer enthält einen Theil der Verunreinigungen, namentlich das Eisen, das Nickel, das Blei, in Form von Oxyden, verbunden (neben etwas Kupferoxydul und alkalischen Erden) mit Kieselsäure, Arseniksäure, Antimonsäure, Zinnoxyd. Es sind diese Bestandtheile in dem geschmolzenen Kupfer gelöst und trennen sich von demselben beim Erkalten. Beim Behandeln des Kupfers mit Salpetersäure bleiben sie als schwerlösliche, wenn auch sehr basische silicatartige Verbindungen, resp. als krystallinische Schlacken zurück. Ein anderer Theil der Verunreinigungen, namentlich das Antimon, das Arsenik, das Zinn, das Blei, aber auch ein Theil des Eisens und Nickels sind in metallischer Form im Kupfer enthalten. Von diesen bleiben Antimon und Zinn selbstredend beim Behandeln mit Salpetersäure als unlösliche Oxyde zurück; ein Theil des Bleies ebenfalls, wenn das Kupfer schwefelhaltig war, als schwefelsaures Bleioxyd. Auch ist bei grösserem Gehalte an Schwefel der Rückstand mit etwas Schwefelkupfer vermengt, welches neben freiem Schwefel in der Regel etwas Arsenik enthält. Die übrigen Verunreinigungen lösen sich in der verdünnten Salpetersäure auf.»

Obwohl sich der Werth dieser Aussprüche wegen des Mangels aller Details über die zu Grunde liegenden Versuche nicht beurtheilen

*) Dingler, polytechnisches Journal **175**, 32.

lässt, zeigen dieselben doch jedenfalls, dass Untersuchungen über die Constitution des Werkkupfers nicht als müssige Speculationen zu betrachten sind.

In wie weit die Verbindungsformen des Kupfers durch Behandeln desselben mit Salpetersäure und Untersuchung des Rückstandes klar gelegt werden können, darüber gibt das bekannte Verhalten der Metalle und ihrer Verbindungen gegen Salpetersäure Aufschluss.

Nickel geht in Lösung, sobald es als Metall vorhanden ist, es bleibt im Rückstande, wenn es als Oxyd oder antimonsaures Salz sich im Kupfer befindet. Das Vorkommen von Nickeloxyd ist bereits 1846 von Genth*) im Riechelsdorfer Gaarkupfer nachgewiesen und ebenso das Auftreten im Kupferglimmer seit 1817 durch Hausmann und Stromeyer **) bekannt. Uebrigens kommt diese Verbindung nicht blos im Glimmerkupfer vor, sondern ist auch von Borchers***) 1837 in einem hammergaaren Kupfer, das kaum 0,1 % Antimon enthielt, nachgewiesen.

Nicht mit solcher Entschiedenheit wie beim Nickel, lässt sich für das in Lösung gegangene Eisen behaupten, dass es als Metall vorhanden war, da Salpetersäure nicht blos dieses, sondern auch Eisenoxyd, sowie dessen Verbindung mit Kupferoxydul, oder Arsensäure angreift.

Ganz dasselbe gilt von dem Blei, Wismuth und Arsen. Sie lösen sich sowohl als Metall, wie als Oxyde, wie als arsensaure Salze in Salpetersäure auf. Nur antimonsaures Blei- oder Wismuthoxyd ist unlöslich. In diesen Fällen entscheidet das weiter unten angegebene Verhalten gegen neutrales salpetersaures Silberoxyd.

Das Antimon endlich geht, wenn es als Antimonkupfer vorhanden ist und seine Menge 0,1 % nicht erheblich übersteigt, beim Behandeln des Kupfers mit Salpetersäure vollständig in Lösung, ebenso wie dieses beim Raffinadblei geschieht. Grössere Antimonmengen geben zur Ausscheidung von Antimonsäurehydrat Veranlassung. Letzteres lässt sich aber von den etwa gleichzeitig im Kupfer vorhandenen und ungelöst bleibenden antimonsauren Salzen durch Erwärmen mit einem Gemisch von mässig starker Salzsäure und Weinsäure ziemlich vollständig trennen. Nur wenn zugleich zersetzbare antimonsaure Salze im Kupfer vorkommen,

*) Bergwerksfreund, 10, 323.

**) Schweigger, Jahrbuch für Chemie und Physik Bd. XIX p. 211.

***) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie 41, 343.

deren ausgeschiedene Säure ebenfalls in Salzsäure löslich ist, können über die Verbindungsform des nicht im unlöslichen Rückstande verbliebenen Antimons Zweifel herrschen. Meistens schwinden diese aber, sobald man die Verbindungsformen der übrigen Metalle, sowie die Menge des Kupferoxyduls und Sauerstoffs kennt, indem die Rechnung, wie letzterer vertheilt werden muss, um allen Beobachtungen gerecht zu werden, die nöthige Aufklärung gewährt.

Das specielle Verfahren, welches von dem Verfasser befolgt wurde, mag an folgenden drei Kupfern, deren Constitution für den vorliegenden Zweck sehr geeignet ist, erläutert werden.

No. I und II. Hammergaare Kupfer von Oker,

No. III. Uebergaares Kupfer, aus dem No. II gewonnen war.

Von jeder Kupfersorte wurden blank gefeilte Stücke zu ca. 300 Grm. genau abgewogen und in einem grossen Kolben (10 Liter fassend) mit 4 Liter destillirtem Wasser und $2^1/_2$ Liter Salpetersäure von dem specifischen Gewicht 1,2 übergossen (zur Lösung von 300 Grm. reinem Kupfer genügen 2010 CC. Salpetersäure). Den Kolben stellte man, gut bedeckt, an eine mässig heisse Stelle des Sandbades. Als kein Kupfer mehr zu sehen war, goss man die vollständig geklärte Flüssigkeit in ein anderes Gefäss, spülte die Niederschläge ohne Verluste in ein Becherglas und wusch sie durch sehr vorsichtiges Decantiren aus. Um aber nichts davon zu verlieren, wurden sämmtliche Flüssigkeiten durch ein kleines Filter gegeben. Die Rückstände kockte man dann wiederholt mit concentrirter Salpetersäure, wobei noch etwas Kupfer in Lösung ging, beseitigte darauf ihren Goldgehalt mittelst Chlorwasser und beigemengtes Chlorsilber durch öfteres Ausziehen mit Ammoniak. Das Chlorsilber musste bei dem langen Stehen auf dem Sandbade durch Einwirkung von Salzsäuredämpfen auf die Flüssigkeit gebildet sein. Zur Beseitigung von Antimonsäurehydrat wurden die Rückstände weiter einer wiederholten Behandlung mit heisser ziemlich starker Salzsäure, in der Weinsäure gelöst war, so lange unterworfen, bis die Filtrate keine nennenswerthe Reaction mit Schwefelwasserstoff mehr gaben. Schliesslich sammelte man sie auf gewogenen Filtern, wusch sie völlig mit Wasser aus und trocknete sie bei 100° bis zu constantem Gewichte.

Dann wurde die Hauptmenge zur Analyse herunter genommen, in Porzellantiegel geschüttet, und jedes Filter mit allen nur möglichen Vorsichtsmaassregeln zurückgewogen. Da qualitative Versuche bereits ergeben hatten, dass das gelbliche Pulver sowohl der concentrirten Salz-

säure hartnäckig widersteht wie auch durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Kali nur unvollständig zerlegt wird, so wurde als Aufschliessungsmittel Schmelzen mit der 3fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Theilen kohlensauren Natrons und Schwefels benutzt, das seinen Zweck leicht und vollständig erfüllte. Die Schmelze ward mit Wasser ausgezogen, filtrirt, und im Filtrate nur Antimon gefunden, welches man als antimonsaures Antimonoxyd bestimmte. Den Auslaugungsrückstand der Schmelze löste man in Salpetersäure, dampfte die Lösung zur Trockne, um etwa vorhandene Kieselsäure abzuscheiden, nahm mit Salpetersäure auf und filtrirte von jener ab. Das Filtrat fällte man mit Schwefelwasserstoff, filtrirte, löste den Niederschlag in Salpetersäure, dampfte die Lösung mit Salzsäure bis fast zur Trockne und verdünnte mit vielem Wasser. Das ausgeschiedene basische Chlorwismuth wurde in Salpetersäure gelöst und mit kohlensaurem Ammon gefällt.

Zur Bestimmung des Bleies, Kupfers, Nickels, Kobalts, Eisens ist nichts weiter hinzuzufügen, da dieselben Methoden wie bei der Kupferanalyse befolgt wurden.

Die analytischen Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Wie sich aus derselben ergibt, besteht der unlösliche Rückstand vom Auflösen jener Kupfer in Salpetersäure zur weitaus grössten Menge, nämlich etwa zu 75 % aus antimonsaurem Wismuthoxyd, der Rest aber aus antimonsauren Salzen des Nickels, Bleies etc. Das antimonsaure Wismuthoxyd hat die Aequivalentformel $BiO_3, 3SbO_5$ oder die Molecularformel $= BiSb_3\Theta_9$ abgeleitet von der Säure $\left.\begin{matrix}Sb_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_9$, entstanden aus $3 \left.\begin{matrix}Sb\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_4$ durch Austritt von $3H_2\Theta$. Jene Formel verlangt:

$$\begin{array}{lcr} BiO_3 = 32{,}312 & \left\{\begin{array}{l} Bi = 28{,}969 \\ O = 3{,}343 \end{array}\right. \\ SbO_5 = 67{,}688 & \left\{\begin{array}{l} Sb = 50{,}975 \\ O = 16{,}713 \end{array}\right. \\ \hline 100{,}000 & 100{,}000 \end{array}$$

Dieses Salz ist später von dem Verfasser künstlich dargestellt und sein Einfluss auf die Eigenschaften des Kupfers untersucht worden.

In Betreff der Kieselsäure lässt der Verfasser es dahingestellt, ob dieselbe dem Rückstande wesentlich zukommt, wie Fleitmann das bei seinen Untersuchungen gefunden haben will, oder ob sie aus den Glas-

gefässen, die zur Auflösung des Kupfers dienten, stammt. Der Verfasser glaubt das Letztere. Uebrigens hat die Frage bei der äusserst kleinen Menge der Kieselsäure kein erhebliches Interesse.

Tabelle I.*)

Hammergaares Kupfer von Oker No. I.

298,8 Gramm Kupfer gaben 0,3666 Gramm = 0,1265 pCt. unlöslichen Rückstand. Davon dienten zur Analyse 0,3073 Gramm.

Gefunden:				
0,1899	Gramm	SbO_4 =	0,1998 Gramm	SbO_5
0,0738	«	BiO_3 =	0,0738 «	BiO_3
0,0207	«	PbO, SO_3 =	0,0152 «	PbO
0,0068	«	Cu_2S =	0,0061 «	Cu_2O
0,0021	«	Fe_2O_3 =	0,0021 «	Fe_2O_3
0,0030	«	NiO =	0,0030 «	NiO
0,0020	«	Co =	0,0025 «	CoO
0,0037	«	SiO_2 =	0,0037 «	SiO_2

100 Theile Rückstand enthalten:		100 Theile Kupfer enthalten:			
65,018 pCt.	SbO_5	0.0822 pCt.	SbO_5 = 0,0619 pCt.	Sb +	0,0205 pCt. O.
24,015 «	BiO_3	0,0304 «	BiO_3 = 0,0272 «	Bi +	0,0032 « «
4,957 «	PbO	0,0063 «	PbO = 0,0059 «	Pb +	0,0004 « «
1,988 «	Cu_2O	0,0025 «	Cu_2O = 0,0022 «	Cu +	0,0003 « «
0,683 «	Fe_2O_3	0,0008 «	Fe_2O_3 = 0,0005 «	Fe +	0,0002 « «
1,000 «	NiO	0,0012 «	NiO = 0,0009 «	Ni +	0,0003 « «
0,658 «	CoO	0,0008 «	CoO = 0,0007 «	Co +	0,0001 « «
1,204 «	SiO_2	0,0015 «	SiO_2 = 0,0009 «	Si +	0,0006 « «
99,523 pCt.		0,1257 pCt.	0,1002 pCt. Metall		0,0256 pCt. O.
			0,1258		

*) Diese Analysen, wie manche der folgenden, sind von Herrn Dr. Fraatz ausgeführt worden.

Tabelle I. (Fortsetzung.)

Hammergaares Kupfer von Oker No. II.

299,2 Gramm gaben 0,31963 Gramm = 0,106 pCt. Rückstand.
Zur Analyse dienten 0,2588 Gramm.

Gefunden:

0,1476	Gramm	SbO_4	=	0,1553	Gramm	SbO_5
0,0646	«	BiO_3	=	0,0646	«	BiO_3
0,0259	«	PbO, SO_3	=	0,0191	«	PbO
0,0048	«	Cu_2S	=	0,0043	«	Cu_2O
0,0029	«	Fe_2O_3	=	0,0029	«	Fe_2O_3
0,0030	«	NiO	=	0,0030	«	NiO
0,0030	«	Co	=	0,0038	«	CoO
0,0038	«	SiO_2	=	0,0038	«	SiO_2

100 Theile Rückstand enthalten:			100 Theile Kupfer enthalten:								
59,996	pCt.	SbO_5	0,0636 pCt.	SbO_5	=	0,0478 pCt.	Sb	+	0,0157 pCt.	O.
24,972	«	BiO_3	0,0265 «	BiO_3	=	0,0238 «	Bi	+	0,0028 «	«
7,364	«	PbO	0,0078 «	PbO	=	0,0072 «	Pb	+	0,0006 «	«
1,665	«	Cu_2O	0,0017 «	Cu_2O	=	0,0015 «	Cu	+	0,0002 «	«
1,120	«	Fe_2O_3	0,0012 «	Fe_2O_3	=	0,0008 «	Fe	+	0,0004 «	«
1,159	«	NiO	0,0012 «	NiO	=	0,0009 «	Ni	+	0,0003 «	«
1,467	«	CoO	0,0015 «	CoO	=	0,0012 «	Co	+	0,0003 «	«
1,467	«	SiO_2	0,0015 «	SiO_2	=	0,0009 «	Si	+	0,0006 «	«
99,210	pCt.		0,1050 pCt.			0,0841 pCt.	Metall		0,0209 pCt.	O.
						0,1050				

Tabelle I. (Fortsetzung.)

Uebergaares Kupfer von Oker No. III.

295,7 Gramm gaben 0,1923 Gramm = 0,065 pCt. Rückstand.
Zur Analyse dienten 0,1575 Gramm.

Gefunden:

0,0863	Gramm	SbO_4	= 0,09076	Gramm	SbO_5
0,0358	«	BiO_3	= 0,0358	«	BiO_3
0,0169	«	PbO, SO_3	= 0,01244	«	PbO
0,0042	«	Cu_2S	= 0,00377	«	Cu_2O
0,0089	«	Fe_2O_3	= 0,0089	«	Fe_2O_3
0,0025	«	NiO	= 0,0025	«	NiO
0,0014	«	Co	= 0,0018	«	CoO
0,0013	«	SiO_2	= 0,0013	«	SiO_2

100 Theile Rückstand enthalten:			100 Theile Kupfer enthalten:					
57,628	pCt.	SbO_5	0,0375 pCt.	SbO_5 = 0,0281 pCt.	Sb	+ 0,0093	pCt.	O.
22,730	«	BiO_3	0,0148 «	BiO_3 = 0,0132 «	Bi	+ 0,0016	«	«
7,897	«	PbO	0,0051 «	PbO = 0,0049 «	Pb	+ 0,0002	«	«
2,393	«	Cu_2O	0,0016 «	Cu_2O = 0,0014 «	Cu	+ 0,0002	«	«
5,651	«	Fe_2O_3	0,0037 «	Fe_2O_3 = 0,0026 «	Fe	+ 0,0011	«	«
1,587	«	NiO	0,0010 «	NiO = 0,0008 «	Ni	+ 0,0002	«	«
1,143	«	CoO	0,0007 «	CoO = 0,0006 «	Co	+ 0,0001	«	«
0,825	«	SiO_2	0,0005 «	SiO_2 = 0,0003 «	Si	+ 0,0002	«	«
99,854	pCt.		0,0649 pCt.	0,0519 pCt.	Metall	0,0129	pCt.	O.
				0,0648.				

Eigenthümlich ist es, dass das übergaare Kupfer No. III, aus dem II. dargestellt war, bei gleichem Antimongehalte nur etwa halb so viel unlöslichen Rückstand lieferte. Ich glaube, das übergaare Kupfer enthält den grössten Theil des Antimons als basisch antimonsaures Kupferoxydul; dieses Salz wird durch die Salpetersäure zersetzt und die ausgeschiedene Antimonsäure bei dem nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure gelöst sein.

Es handelte sich noch um den exacten Beweis, dass die angegebenen antimonsauren Salze wirklich als solche im Kupfer fertig gebildet enthalten gewesen sind und nicht etwa der Einwirkung der Salpetersäure

ihre Entstehung verdanken. Zu dem Ende schmolz man ca. 50 Grm. jeder Kupfersorte in Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre in einem Strome gereinigten Wasserstoffgases und behandelte das rückständige Kupfer mit Salpetersäure. Es löste sich bis auf eine Spur Gold völlig klar auf; auch nicht die kleinste Menge eines antimonsauren Salzes schied sich aus, und doch ergab die Analyse fast genau denselben Gehalt an Antimon, Wismuth u. s. w. wie im unreducirten Kupfer.

Es lässt sich nicht verkennen, dass Untersuchungen, wie die vorstehenden, einen grossen Aufwand an Zeit und Sorgfalt erfordern, aber sie sind nicht zu umgehen, wenn man sich eine Einsicht in die Constitution des Werkkupfers verschaffen will.

Zu 2. Untersuchung des Rückstandes, welcher beim Behandeln des Werkkupfers mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd bleibt.

Für manche Metalle reicht das oben beschriebene Verfahren nicht zur Entscheidung aus, ob dieselben in regulinischer Form oder als Oxyde resp. Salze im Kupfer enthalten sind. Namentlich gehören hierher Arsen, Blei und Eisen. Für diese gewährt aber eine Behandlung mit völlig neutraler Höllensteinlösung den gewünschten Aufschluss und ergänzt mithin die erste Methode in willkommener Weise.

Sind die genannten Metalle in regulinischer Form im Kupfer enthalten, so werden sie wie dieses gegen Silber ausgetauscht und gehen als salpetersaure Salze in Lösung, sind sie dagegen im oxydirten Zustande vorhanden, so wirkt das Silbernitrat nicht auf sie ein und sie bleiben bei dem ausgeschiedenen Silber im Rückstande. Dasselbe gilt von Nickel und Kobalt; in Bezug auf diese letztern Metalle controliren sich also beide Methoden.

Antimon und Wismuth findet man, mögen sie metallisch oder als Oxyde oder Salze im Kupfer sein, stets beim Silber, da die im ersten Falle entstehenden salpetersauren Salze derselben durch Wasser gefällt werden.

Die Methode setzt die Anwendung eines chemisch reinen salpetersauren Silberoxyds voraus. Letzteres wurde folgendermaassen gewonnen. Eine grössere Menge Brandsilber ward im wesentlichen nach dem Verfahren von Stas*) gereinigt. Man löste es in Salpetersäure auf,

*) Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen. Leipzig 1867, S. 32.

dampfte die Lösung zur Trockne, schmolz den Rückstand längere Zeit, löste die Schmelze in Wasser, filtrirte und fällte mit überschüssiger Salzsäure die stark verdünnte Flüssigkeit. Nach dem Decantiren, Auswaschen und Pulverisiren des Chlorsilbers wurde es längere Zeit mit Königswasser erwärmt, Wasser zugesetzt und abermals filtrirt. Nachdem es sodann in kleineren Portionen durch Schmelzen mit überschüssiger trockener Soda reducirt war, wurden die einzelnen Reguli nochmals mit Borax und Salpeter geschmolzen. Dieses chemisch reine Silber ward in reiner mässig starker Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht, das Salz bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, in Wasser gelöst und zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle löste man in Wasser, ermittelte den Gehalt der Lösung und bewahrte diese im Dunkeln bis zum Gebrauche auf.

Zum Gelingen der beabsichtigten Untersuchungen ist es erforderlich, dass die Flüssigkeit, in welcher die Zersetzung erfolgen soll, eine erhebliche Verdünnung besitzt; ist sie zu concentrirt, so geht die Substitution des Silbers durch Kupfer nicht glatt vor sich, sondern es entwickelt sich Stickoxydgas unter Bildung von Kupferoxydul, das sich später ebenfalls mit überschüssiger Silberlösung weiter zersetzt. Sobald aber auf jedes Grm. Kupfer mindestens 100 CC. Wasser kommen und jede Erwärmung vermieden wird, treten derartige Störungen nicht auf.

Das Kupfer verwendet man zu diesen Versuchen am besten in Form dünn gewalzter Bleche, weniger gut als Feilspäne. Letztere müssen durch sorgfältigste Behandlung mit dem Magnet von mechanisch beigemengtem Eisen und durch Kochen mit verdünnter Kalilauge von anhaftendem Fett befreit sein. Man schüttet das abgewogene Probegut in das 100- bis 150fache Gewicht destillirten Wassers, in dem etwas mehr salpetersaures Silberoxyd gelöst ist, als die vollständige Umsetzung des Kupfers erfordert, rührt längere Zeit gut um, bis Kupferpartikelchen nicht mehr zu sehen sind, und wiederholt dieses Umrühren während der nächsten 24 Stunden von Zeit zu Zeit. Dann wird filtrirt und der Rückstand auf das vollständigste ausgewaschen, was am leichtesten mit Hülfe des Bunsen'schen Filtrirapparates gelingt. Den getrockneten Rückstand löst man, nachdem die Filterasche hinzugethan, in Salpetersäure auf, filtrirt ein etwa ungelöst gebliebenes Pulver, das dem beim Behandeln des Kupfers mit Salpetersäure erhaltenen Rückstande entsprechen würde, ab und fällt nun das

Silber durch Salzsäure unter Vermeidung eines irgend beträchtlichen Ueberschusses. Nach dem Verdünnen, Decantiren und schliesslichen Abfiltriren des Chlorsilbers wird das Filtrat eingekocht. Da nur wenig Salzsäure und sehr viel Salpetersäure zugegen ist, so findet keine Verflüchtigung von Arsen statt. Nachdem die Säuren zum grössten Theile verdunstet sind, wird mit Wasser verdünnt und mittelst Schwefelwasserstoff gefällt. Im Niederschlage werden Arsen, Antimon (wenn nicht sämmtliches Antimon als unlösliches antimonsaures Salz im Kupfer war, so geht von den im Silberniederschlage befindlichen Antimonverbindungen beim Behandeln mit Salpetersäure etwas in Lösung), Blei, Wismuth und Kupfer nach den bekannten Methoden bestimmt, unter Berücksichtigung, dass der Niederschlag stets noch etwas Schwefelsilber enthält. Das Kupfer, welches sich hier findet, stammt aus dem Kupferoxydul des Werkkupfers und dient zur quantitativen Bestimmung dieser Beimengung. In dem Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage hat man noch Eisen zu bestimmen, das im Kupfer als Oxyd oder Salz vorhanden war.

Eine Untersuchung der vom Silberniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, die neben überschüssigem Höllenstein die salpetersauren Salze des Kupfers und des metallisch vorhanden gewesenen Nickels, Kobalts und Arsens enthält, ist überflüssig. Sie könnte höchstens als Controle dienen. In zwei Fällen ist sie von mir zu diesem Zwecke ausgeführt.

Als analytische Belege mögen folgende angeführt werden. Die drei Kupfer von Oker ergaben im Silberniederschlage an Metallen, die mithin im oxydirten Zustande im Kupfer enthalten waren, nachstehende Mengen, worin der eingeschlagenen Methode zufolge die früher angeführten antimonsauren Salze **nicht** inbegriffen sind.

Kupfer No. I 8,000 Gramm.

0,002 Grm. BiO_3 = 0,0018 Bi = 0,0251 pCt. Bi

0,0170 « $\left.\begin{matrix}2MgO\\AmO\end{matrix}\right\} AsO_5 + 1$ aq. = 0,00666 As = 0,0833 pCt. As

0,0065 « PbO, SO_3 = 0,00444 Pb = 0,055 pCt. Pb

0,0072 « Fe_2O_3 = 0,0050 Fe = 0,063 pCt. Fe.

Kupfer No. II 8,000 Gramm.

0,00246 Grm. BiO_3 = 0,00220 Bi = 0,0275 pCt. Bi

0,0195 « $\left.\begin{matrix}2MgO\\AmO\end{matrix}\right\} AsO_5 + 1$ aq. = 0,00769 As = 0,096 pCt. As

0,0070 Grm. Fe_2O_3 = 0,0049 Fe = 0,061 pCt. Fe
0,0073 « PbO, SO_3 = 0,00498 Pb = 0,062 pCt. Pb.
Kupfer No. III 8,000 Gramm.
0,0031 Grm. BiO_3 = 0,002778 Bi = 0,0347 pCt. Bi
0,0229 « $\left.\begin{matrix}2MgO\\AmO\end{matrix}\right\}$ AsO_5 + 1 aq. = 0,00899 As = 0,1124 pCt. As
0,0047 « PbO, SO_3 = 0,0032 Pb = 0,0401 pCt. Pb
0,0070 « Fe_2O_3 = 0,0049 Fe = 0,061 pCt. Fe.

Bei Kupfer No. I wurde das im Filtrate vom Silberniederschlage, also metallisch vorhandene, Nickel und Kobalt bestimmt. Man erhielt aus 8,000 Grm. Kupfer 0,0052 Grm. Co und Ni = 0,065 pCt. Ni und Co.

Aus diesen Zahlen und den in Tabelle I angeführten Werthen wird sich, sobald noch der Gesammtsauerstoff und das Kupferoxydul bekannt ist, die Constitution der drei Kupfer mit Sicherheit ergeben.

c) Bestimmung des Sauerstoffs.

Im innigsten Zusammenhange mit der Frage nach der Verbindungsform der fremden Metalle steht diejenige nach dem Sauerstoffgehalte des Werkkupfers.

Seit Karsten in diesem Kupferoxydul nachgewiesen, und seine Gegenwart sogar für nothwendig erklärt hatte zur Ausgleichung der nachtheiligen Einflüsse fremder Metalle, hielt man allgemein diese Verbindung für die einzige, in welcher der Sauerstoff im Kupfer auftrete. Karsten wenigstens deutete in seinem berühmten Werke nirgends an, dass, mit Ausnahme ganz kleiner Mengen von Kupferglimmer,*) noch andere Sauerstoffverbindungen als Kupferoxydul im Kupfer vorkommen könnten. Demgemäss bestrebte er sich auch nur diesen Körper zu bestimmen und benutzte dazu Silberlösung.

Lediglich denselben Zweck verfolgte Dick**), aber mit anderen Mitteln. Er reducirte das Kupfer durch Kohle oder Wasserstoff und berechnete den gefundenen Sauerstoff ausschliesslich auf Kupferoxydul, bemerkte indessen bereits, dass doch wohl nicht sämmtlicher Sauerstoff in diesem Zustande im Kupfer enthalten sein dürfte, sondern ein Theil an Blei oder Antimon gebunden sein könnte. Er vermochte nur nicht

---

*) Karsten, System der Metallurgie, 1832 Bd. 5 S. 245.
**) Dick, Berg- und Hüttenmännische Zeitung, Jahrg. 1856 S. 328 ff.

den Beweis für diese Vermuthung zu führen, noch weniger jenen Antheil gesondert zu bestimmen.

Ueber denselben Gegenstand sprach sich Stetefeld*) wie folgt aus: «Ob bei sauerstoffhaltigem Kupfer von der richtigen Hammergaare der Sauerstoff wirklich als Kupferoxydul vorhanden ist, oder ob er mit den fremden Metallen Oxyde bildet, möchte eine schwierig zu entscheidende Frage sein.» Gerade diese Schwierigkeit mag die Ursache abgegeben haben, weshalb auch bei späteren Arbeiten auf die verschiedenen Verbindungsarten des im Kupfer vorkommenden Sauerstoffs keine Rücksicht genommen ward, wenigstens bezweckten die Methoden von Abel**) und Aubel***) auch nur die Bestimmung des Kupferoxyduls.

Alle bisherigen Kupferanalysen müssen demnach als unvollständige bezeichnet werden; in vielen Fällen aber geben sie, was weit schlimmer ist, den Gehalt an Kupferoxydul oder Sauerstoff geradezu falsch an, indem die benutzten Methoden durch irrige Voraussetzungen, unrichtig aufgefasste Reactionen oder mangelhafte Ausführung Fehler veranlassten. Man wird im Folgenden Gelegenheit haben, sich von der Richtigkeit dieses Ausspruchs zu überzeugen.

1) Bestimmung des Gesammt-Sauerstoffs. Zur Bestimmung des sämmtlichen in einem Kupfer enthaltenen Sauerstoffs ergab sich als einfachstes und nächstliegendes Princip: Reduction mittelst Wasserstoffs und Ermittelung des Gewichtsverlustes, oder des gebildeten Wassers. So einfach ein solches Verfahren erschien, so viele Vorsichtsmaassregeln mussten bei der Ausführung beobachtet werden, um genaue Resultate zu erzielen.

Schon Dick, welcher diese Methode zur Kupferoxydulbestimmung benutzte, fand bei zwei Versuchen mit demselben übergaaren Kupfer, das in dünn ausgewalzten Stückchen in einem Strome trockenen Wasserstoffgases geglüht wurde, während das entstehende Wasser sich in einer gewogenen Chlorcalciumröhre sammelte, keine genaue Uebereinstimmung der gefundenen Sauerstoffmengen. Er sagt: «Die abweichenden Resultate beweisen, dass das Verfahren nicht hinlängliche Genauigkeit gewährt.» Noch ungünstigere Verhältnisse traten beim Schmelzen des Kupfers in Wasserstoff ein. Es geschah dieses in einem Tiegel aus Stourbridge Thon mit durchlöchertem Deckel. Durch diesen ward mittelst einer

*) Wagner, Jahresbericht 9, 161.

**) Polytechnisches Centralblatt 1864 S. 904.

***) Berggeist 1867 S. 279.

Porcellanröhre Wasserstoff geleitet, während der Tiegel in einem zweckmässigen Ofen der Kupferschmelzhitze ausgesetzt wurde. Das Kupfer hatte stets so stark gespratzt, dass die umhergeworfenen Kügelchen von dem Innern des Deckels und des Tiegels nicht alle gesammelt werden konnten und deshalb der ermittelte Gewichtsverlust keinen Anhaltspunkt für die Menge des fortgegangenen Sauerstoffs bot.

Um die beregten Fehlerquellen näher zu studiren, versuchte der Verfasser zunächst die Bestimmung des Sauerstoffs aus der beim Schmelzen in Wasserstoffgas gebildeten Wassermenge zu vereinigen mit derjenigen aus dem Gewichtsverluste des rückständigen Kupfers.

Trotz aller möglichen Vorsichtsmaassregeln fiel diese Art der Sauerstoffbestimmung stets gegen den wirklichen Gehalt um 0,02 bis 0,1 pCt. zu hoch aus.

Aus diesem Grunde musste nach einer zuverlässigeren Methode gesucht werden. Als eine solche und zugleich auch weit bequemere ward die Reduction des Kupfers durch blosses Glühen im Wasserstoffstrome ins Auge gefasst. Offenbar war jedoch das Schmelzen nur zu umgehen, wenn der glühende Zustand bereits dem Wasserstoffgase eine vollständige Durchdringung des Kupfers gestattete. Für die Wahrscheinlichkeit einer solchen Annahme sprachen einmal die allgemeinen Beobachtungen Deville's und Anderer über die Fähigkeit der Gase, durch weissglühende Metalle diffundiren zu können, dann aber auch speciell noch das von Dick erwähnte Brüchig- und Poröswerden von zähem Raffinadkupfer beim Glühen in Wasserstoff oder Ammoniakgas, was nur durch eine in's Innere vorschreitende Reduction des Kupferoxyduls erklärt werden konnte. Sicher beweisen liess sich die vollständige Reduction von Kupferfeilspänen durch blosses Glühen in Wasserstoffgas mit Hülfe des Okerschen Kupfers. Dasselbe hinterliess, wie oben bereits angeführt, beim Behandeln mit Salpetersäure einen unlöslichen, namentlich aus antimonsaurem Wismuthoxyd bestehenden Rückstand. Derselbe trat nicht auf, wenn das Kupfer im Wasserstoffstrome geschmolzen war und dann mit Salpetersäure behandelt wurde. Ganz dasselbe war der Fall, nachdem die Kupferfeilspäne etwa $^1/_4$ Stunde lang im Wasserstoffstrome der Hellrothglühhitze ausgesetzt waren. Konnte füglich diese Beobachtung schon als ein genügender Beweis für die Zulässigkeit des Verfahrens gelten, so lag eine weitere Bestätigung dafür in den weiter unten angeführten Prüfungen desselben an synthetisch dargestellten Legirungen von genau bekannten Sauerstoffgehalten.

Um aber sicher alle Vorsichtsmaassregeln, welche zur Erlangung richtiger Resultate beobachtet werden müssen, einhalten zu können, wird die Mittheilung des befolgten Ganges, wie er sich auf Grund vielfacher Erfahrungen schliesslich ausgebildet hatte, zweckmässig sein. Das völlig blanke Kupfer verwandelt man mit einer nicht zu groben englischen Feile in Späne, welche durch ein Haarsieb gegeben werden, um etwa beigemengte gröbere Kupferstückchen abzusondern, zieht aus dem Durchgegangenen mit einem Magnet beigemengte Eisentheilchen aus und kocht dann das Kupferpulver mit verdünnter Kalilauge zur Beseitigung kleiner Mengen von Fett, die von der Feile und dem Anfassen herrühren. Auch kleine Fäserchen des Papiers, auf dem die Feilspäne aufgefangen wurden, kommen auf die Oberfläche der Kalilauge und werden abgegossen. Selbstverständlich muss das gereinigte Kupfer auf das sorgfältigste ausgewaschen und rasch getrocknet werden. Statt der Kalilauge kann man auch Alkohol oder Aether benutzen, nur dürfen dieselben keinen schwer flüchtigen Rückstand, wie z. B. Weinöl etc., hinterlassen. Da sie ausserdem nicht so kräftig wirken, gibt der Verfasser dem ersten Verfahren den Vorzug. Es mag diese Beseitigung des Fetts vielleicht unnöthig und auffällig erscheinen, sie ist aber keineswegs entbehrlich. Zahlreiche Versuche lehrten dies. Unterbleibt die Behandlung mit Kalilauge oder Alkohol, so entwickeln sich beim Erhitzen in Wasserstoffgas stets übelriechende brenzliche Producte, genau wie bei der trockenen Destillation von Fett. Um das Gewicht dieser Brenzproducte wird der Sauerstoffgehalt zu hoch gefunden, mag man ihn aus der Differenz des ursprünglichen und hinterbliebenen Kupfers berechnen, oder das gebildete Wasser als Anhaltspunkt benutzen. Letzteres fällt zu schwer aus, weil jene flüchtigen Stoffe sich im Chlorcalciumrohre verdichten. Lässt man der Reduction ein Erhitzen des Kupfers in einem völlig trockenen und luftfreien Kohlensäurestrome vorangehen, um jede Spur von Feuchtigkeit zu beseitigen, so treten hierbei bereits jene Brenzproducte auf und wirken durch ihren Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt reducirend, wodurch natürlich die nachfolgende Sauerstoffbestimmung zu klein ausfallen muss.

Zur Reduction dient eine an beiden Seiten ausgezogene Kugelröhre aus böhmischem Glase. Dieselbe wird mit einem Trockenapparate verbunden, durch welchen man mittelst eines Gasometers Luft leitet. Man erhitzt die Röhre im Luftstrome, lässt sie erkalten und verschliesst dann sofort beide Enden mit Kautschukröhren, in welchen Glasstäbchen stecken. Die Röhre wird gewogen, dann das präparirte Kupfer (30 bis

50 Gramm) in die Kugel derselben geschüttet, wieder gewogen und nun trockene luftfreie Kohlensäure durch sie hindurch geleitet. Zu dem Ende hat man einen continuirlich wirkenden, mit Salzsäure und Marmor beschickten Kohlensäureapparat bereits mindestens 2 Stunden früher in Thätigkeit gesetzt, um vor dem Gebrauche alle Luft aus dem Trockenapparate verdrängt zu haben. Dieser besteht aus einem Glase mit gelöstem zweifach kohlensaurem Natron., einer Röhre mit Stücken dieses Salzes, einem Glase mit Höllensteinlösung, einer Röhre mit Bimssteinstücken, welche mit Höllensteinlösung getränkt sind, einem Gefässe mit concentrirter Schwefelsäure und einer Röhre mit porösem Chlorcalcium. Nachdem die Kohlensäure etwa 5 Minuten die mit Kupfer gefüllte Röhre durchstrichen hat, erhitzt man ganz mässig, wobei jede Spur von Feuchtigkeit fortgeht, aber keine brenzlichen Producte mehr entweichen dürfen. Bei manchen Kupfern, welche arsensaure Salze enthalten, bildet sich bei zu starkem Erhitzen in der Kugel oder dicht dahinter ein Anflug von arseniger Säure. Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrome wird das eingeschlossene Gas sofort durch einen Strom trockener Luft verdrängt, die Röhre verschlossen und gewogen. Sie hat gewöhnlich nur um einige Milligramme gegen das frühere Gewicht abgenommen. Man lässt jetzt einen ganz langsamen Strom reinen Wasserstoffgases über das Kupfer streichen und erhitzt anfangs langsam, später bis zum wirklichen Glühen sämmtlichen Kupfers, welche Temperatur etwa 15 Minuten erhalten wird. Während des Erhitzens bildet sich Wasser und bei unreinen Kupfern in dem oberen Theile der Kugel und dicht hinter ihr auch wohl ein schwarzes Sublimat von etwas Arsen, Antimon und Blei. Deshalb muss das Röhrenende so lang und der Wasserstoffstrom so langsam sein, dass auf keinen Fall Theile des Sublimats die Röhre verlassen können, eine Bedingung, die sehr leicht zu erfüllen ist.

Während der Wasserbildung bemerkt man bei Handelskupfern an der Mündung des Rohres stets einen mehr oder weniger starken Geruch nach Schwefelwasserstoff. Das Auftreten dieses Gases, welches bereits von Dick beobachtet, aber nicht erklärt ist, kann nach Ansicht des Verfassers seinen Grund nur in der Anwesenheit von schwefliger Säure im Kupfer haben. Bei der Reduction verwandelt sich ein Theil derselben in Schwefelwasserstoff. Halbschwefelkupfer kann bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Sauerstoffverbindungen im Kupfer nicht vorkommen und würde auch ausserdem durch Glühen in Wasserstoffgas nicht zersetzt werden. Zur Auffangung des fortgehenden Schwefelwasserstoffs

verbindet man die Röhre mit mehreren Fläschchen, welche Silberlösung oder alkalische Bleilösung enthalten, und bestimmt aus dem entstehenden Niederschlage den Schwefel nach bekannten Methoden. Arsen und Antimon lassen sich in diesen Niederschlägen nicht nachweisen.

Nachdem das Kupfer im Wasserstoffstrome vollständig erkaltet und dieses Gas durch trockene Luft ersetzt ist, wird die Röhre verschlossen und gewogen. Zur Erlangung einer Controle ist eine Wiederholung des Verfahrens anzurathen. Der stattgehabte Gewichtsverlust, verringert um die Menge des als Schwefelwasserstoff fortgegangenen Schwefels, gilt als Sauerstoff. Die letzte Correction übersteigt bei Raffinadkupfern selten 0,002 pCt. Alle nach diesem Verfahren gewonnenen analytischen Resultate, welche geeignet wären, die Genauigkeit desselben zu illustriren, hier zusammenzustellen, würde zu weit führen. Es mögen nur folgende eine Stelle finden.

A. Synthetisch dargestellte Legirungen.

1) Kupferoxydulhaltiges Kupfer mit 0,2469 pCt. Sauerstoff:
29,1399 Gramm liessen nach der Reduction 29,0707 Gramm Rückstand,
mithin Verlust = Sauerstoff = 0,0692 Gramm = 0,2375 pCt.

2) Kupferglimmer enthaltendes Kupfer mit 0,2623 pCt. Sauerstoff:
17,0550 Gramm liessen nach der Reduction 17,0095 Gramm Rückstand,
mithin Verlust = Sauerstoff = 0,0455 Gramm = 0,2667 pCt.

3) Antimonsaures Wismuthoxyd enthaltendes Kupfer, dessen Sauerstoffgehalt zwischen den Grenzen 0,170 und 0,141 pCt. liegen musste:
17,7527 Gramm liessen nach der Reduction 17,7245 Gramm Rückstand,
mithin Verlust = Sauerstoff = 0,0282 Gramm = 0,1588 pCt.

B. Kupfer von Oker.

1) Kupfer No. I:
43,74320 Gramm gaben nach der Reduction
43,69175 « Rückstand, also einen Verlust von
0,05145 « = 0,1176 pCt. Sauerstoff.

43,3717 Gramm gaben nach der Reduction
43,3207 « Rückstand, also einen Verlust von
0,0510 « = 0,1176 pCt.
ab 0,001 « Schwefel, der als Schwefelwasserstoff fortgegangen war,
bleibt 0,1166 « Sauerstoff.

2) Kupfer No. II:

31,61430 Gramm gaben nach der Reduction
31,56515 „ Rückstand, also einen Verlust von
0,04915 « = 0,1554 pCt.

32,98180 Gramm gaben nach der Reduction
32,93095 « Rückstand, also einen Verlust von
0,05085 « = 0,1540 pCt.

32,2252 Gramm gaben nach der Reduction
32,1715 « Rückstand, also einen Verlust von
0,0535 « = 0,1660 pCt.
Verlust im Mittel = 0,1584 «
ab 0,0010 « Schwefel, der als Schwefelwasserstoff fortgegangen war,
bleibt 0,1574 « Sauerstoff.

3) Kupfer No. III:

26,67525 Gramm gaben nach der Reduction
26,45945 « Rückstand, also einen Verlust von
0,21580 « = 0,808 pCt.
ab 0,002 « Schwefel, der als Schwefelwasserstoff fortgegangen war,
bleibt 0,806 « Sauerstoff.

C. Kupfer von Mansfeld.

1) Schwarzkupfer nach dem Braten No. I:

30,1220 Gramm hinterliessen nach dem Glühen in Wasserstoff
29,9883 « Rückstand, mithin Verlust
0,1337 „ = 0,443 pCt.
ab 0,0006 « Schwefel, der als Schwefelwasserstoff fortgegangen war,
bleibt 0,4424 « Sauerstoff.

ihre Entstehung verdanken. Zu dem Ende schmolz man ca. 50 Grm. jeder Kupfersorte in Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre in einem Strome gereinigten Wasserstoffgases und behandelte das rückständige Kupfer mit Salpetersäure. Es löste sich bis auf eine Spur Gold völlig klar auf; auch nicht die kleinste Menge eines antimonsauren Salzes schied sich aus, und doch ergab die Analyse fast genau denselben Gehalt an Antimon, Wismuth u. s. w. wie im unreducirten Kupfer.

Es lässt sich nicht verkennen, dass Untersuchungen, wie die vorstehenden, einen grossen Aufwand an Zeit und Sorgfalt erfordern, aber sie sind nicht zu umgehen, wenn man sich eine Einsicht in die Constitution des Werkkupfers verschaffen will.

Zu 2. Untersuchung des Rückstandes, welcher beim Behandeln des Werkkupfers mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd bleibt.

Für manche Metalle reicht das oben beschriebene Verfahren nicht zur Entscheidung aus, ob dieselben in regulinischer Form oder als Oxyde resp. Salze im Kupfer enthalten sind. Namentlich gehören hierher Arsen, Blei und Eisen. Für diese gewährt aber eine Behandlung mit völlig neutraler Höllensteinlösung den gewünschten Aufschluss und ergänzt mithin die erste Methode in willkommener Weise.

Sind die genannten Metalle in regulinischer Form im Kupfer enthalten, so werden sie wie dieses gegen Silber ausgetauscht und gehen als salpetersaure Salze in Lösung, sind sie dagegen im oxydirten Zustande vorhanden, so wirkt das Silbernitrat nicht auf sie ein und sie bleiben bei dem ausgeschiedenen Silber im Rückstande. Dasselbe gilt von Nickel und Kobalt; in Bezug auf diese letztern Metalle controliren sich also beide Methoden.

Antimon und Wismuth findet man, mögen sie metallisch oder als Oxyde oder Salze im Kupfer sein, stets beim Silber, da die im ersten Falle entstehenden salpetersauren Salze derselben durch Wasser gefällt werden.

Die Methode setzt die Anwendung eines chemisch reinen salpetersauren Silberoxyds voraus. Letzteres wurde folgendermaassen gewonnen. Eine grössere Menge Brandsilber ward im wesentlichen nach dem Verfahren von Stas*) gereinigt. Man löste es in Salpetersäure auf,

*) Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen. Leipzig 1867, S. 32.

5) Ueberpoltes Raffinad No. V:

32,3652 Gramm	hinterliessen nach der Reduction	
32,3495 «	Rückstand, mithin Verlust	
0,0157 «	= 0,0485 pCt.	
16,0324 Gramm	hinterliessen nach der Reduction	
16,0247 «	Rückstand, mithin Verlust	
0,0077 «	= 0,0480 pCt.	
Verlust im Mittel	= 0,0480 «	
	ab 0,0036 «	Schwefel, der als Schwefelwasserstoff fortgegangen war,
	bleibt 0,0460 «	Sauerstoff.

2) Bestimmung des als Kupferoxydul vorhandenen Sauerstoffs. Karsten*) suchte das Kupferoxydul dadurch aus dem Werkkupfer zu isoliren, dass er letzteres in eine Auflösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd legte. Er glaubte nämlich, nur das metallische Kupfer fälle Silber und gehe als Nitrat in Lösung, das Kupferoxydul dagegen bliebe unverändert zurück. Da die letztere Voraussetzung falsch ist, so bedürfen auch sämmtliche auf sie gegründete Kupferoxydulbestimmungen Karsten's einer Correction.

H. Rose**) wies nämlich zuerst nach, dass Kupferoxydul sich nicht indifferent gegen neutrale Silbersalze verhält, sondern daraus ein Gemenge von metallischem Silber und basischem Kupferoxydsalz fällt, während neutrales Nitrat in Lösung geht. Er sagt: «Das Kupferoxydul verhält sich gegen Silberlösungen ebenso, wie sich eine mechanische Mischung von gleichen Atomgewichten von metallischem Kupfer und Kupferoxyd gegen dasselbe verhalten haben würde.»

Durch diese Beobachtung war die statthabende Reaction klar gelegt, aber ihre Kenntniss allein genügte für quantitative Zwecke nicht. Um berechnen zu können, wie viel des im Rückstande gefundenen Kupfers aus dem Oxydul als Oxyd abgeschieden und wie viel durch secundäre Wirkung des letzteren auf das Nitrat in Form von neutralem Salz aufgenommen war, musste entweder die Zusammensetzung des basischen Salzes ein für alle Male ermittelt sein, oder sein Ueberschuss an Basis auf analytischem Wege bestimmt werden können.

*) Karsten, System der Metallurgie, Bd. 5. S. 267.
**) Journal für praktische Chemie, 71, 412.

Letzteren Weg wählte Professor Abel,*) indem er den gut ausgewaschenen Silberniederschlag mit einer abgemessenen Menge einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalte (1 Theil Säure und 100 Theile Wasser) $^1/_2$ Stunde in der Kälte behandelte und den Ueberschuss an Schwefelsäure zurücktitrirte. Aus der gesättigten Säure berechnete er die äquivalente Menge von Kupferoxyd und aus diesem, als Spaltungsproduct des Oxyduls, den Gehalt an letzterem. Diese Calculation beruht jedoch auf einer Täuschung, weil ihr die Voraussetzung zu Grunde liegt, die Salpetersäure, welche durch die Schwefelsäure aus dem basischen Kupfernitrat frei gemacht wird, bleibe als solche vorhanden und neutralisire beim Zurücktitriren eine äquivalente Menge Alkali. In Wirklichkeit zersetzt sich aber die frei gemachte Salpetersäure sofort mit dem äusserst fein zertheilten Silber, verschwindet also als solche, wodurch der erste Fehler entsteht, und weiter sättigt das auf ihre Kosten gebildete Silberoxydul einen Theil der titrirten Schwefelsäure und hierdurch wird abermals der Gehalt an Kupferoxydul zu hoch gefunden. Dass wirklich erhebliche Mengen von Silber als Salz in Lösung gehen, wenn man einen solchen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, davon kann man sich leicht durch den Versuch überzeugen.

Der andere Weg, die ein für alle Male ermittelte Zusammensetzung des basischen Salzes der Rechnung zu Grunde zu legen, erschien anfangs misslich, weil die Befürchtung nahe lag, es könne diese Zusammensetzung wechseln, indessen zeigten die bezüglichen Untersuchungen, dass dieses glücklicher Weise nicht der Fall ist, wenn man verdünnte und kalte Lösungen anwendet, und dass somit die Methode hinreichende Genauigkeit gewährt. Im Falle dieser günstige Umstand nicht vorhanden wäre, würden wir gar kein Verfahren zur genauen Bestimmung des Oxyduls in Gaarkupfern etc. besitzen, denn andere Methoden, jenen Körper aus dem metallischen Kupfer zu isoliren, oder der Einwirkung von Reagentien bloss zu legen, ohne Anwendung von Silberlösung, sind bislang noch nicht aufgefunden. So können Säuren das Kupferoxydul nur von der Oberfläche des Kupfers fortlösen; auch gelingt es nicht, durch gleichzeitige Einwirkung von Quecksilber das Innere der Feilspäne der verdünnten Schwefelsäure zugänglich zu machen. In wie fern endlich das Aubel'sche Verfahren der Kupferoxydulbestimmung seinem Zwecke nicht entspricht, wird weiter unten auseinandergesetzt werden.

---

*) Polytechnisches Centralblatt 1864 S. 904.

Zu den Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung jenes basischen Salzes benutzte der Verfasser Kupferoxydul, das auf folgende Weise dargestellt war. Durch Kochen von salzsäurehaltigem Kupferchlorid mit fein zertheiltem Kupfer, Filtriren der heissen Lösung durch ein Asbestfilter und Eingiessen des Filtrats in viel Wasser ward Kupferchlorür dargestellt, dieses sofort mit dem Bunsen'schen Apparate filtrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit salzsäurehaltigem Alkohol, zuletzt mit reinem absolutem Alkohol ausgewaschen. Nachdem das Chlorür thunlichst rasch völlig getrocknet war, rieb man es mit seinem gleichen Gewichte entwässerten kohlensauren Natrons zusammen und schmolz es in einem gut bedeckten Porcellantiegel 20 Minuten lang in der Muffel. Beim Erkalten zerriss der Tiegel und blätterte von dem Salzkuchen ab. Derselbe ward abgefeilt, damit kein Tiegelstückchen an ihm sitzen blieb, dann in Wasser gelegt, bis die obere von Kupferoxyd schwarz gefärbte Partie sich abgelöst hatte, und nun für sich in Wasser vollständig zerfallen gelassen. Das abfiltrirte sorgfältig ausgewaschene Kupferoxydul erwies sich frei von Alkali und enthielt nur Spuren von Chlor, dagegen aber trotz aller angewandten Vorsicht etwas Oxyd. Man bestimmte deshalb seinen Kupferoxydulgehalt analytisch, und zwar:

1) durch Titriren des im Kohlensäurestrome mittelst verdünnter Salzsäure und Chlornatrium gelösten Pulvers mit Chamäleon:

1,0026 Gramm verbrauchten von einer Chamäleonlösung, deren Titer 0,00859936 Gramm Eisen betrug, 85,5 CC. = 0,7352453 Gramm Eisen, entsprechend 0,9374376 Gramm Kupferoxydul = 93,5 pCt. Kupferoxydul;

1,1403 Gramm verbrauchten an Chamäleonlösung, von der jeder Cubikcentimeter 0,0164418 Gramm Eisen entsprach, 50,9 CC. = 0,8368876 Gramm Eisen = 1,0670310 Gramm Kupferoxydul = 93,575 pCt. Kupferoxydul;

2) nach dem Aubel'schen Verfahren durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und schwefelsaurem Silberoxyd:

1,0010 Gramm, mit 2,5 Gramm schwefelsaurem Silberoxyd und verdünnter Schwefelsäure behandelt, gaben 1,409 Gramm Silber = 0,931764 Gramm Kupferoxydul = 93,083 pCt. Kupferoxydul;

3) durch Verwandlung einer gewogenen Menge in Kupferoxyd.

Dieser Zweck liess sich durch langes Glühen an der Luft oder im Sauerstoffstrome ebenso wenig erreichen, wie durch wiederholtes Befeuchten

mit Salpetersäure und Glühen. Es musste die Substanz vollständig in Salpetersäure gelöst, dann zur Trockne gebracht und geglüht, oder durch Kalilauge gefällt werden.

Nach dem ersten Verfahren gaben 2,6093 Gramm 2,8833 Gramm Oxyd. Es waren also 0,274 Gramm Sauerstoff aufgenommen, entsprechend 2,44545 Gramm Kupferoxydul = 93,720 pCt. Kupferoxydul.

Durch Fällen mit Kalilauge wurden erhalten aus 1,001 Gramm 1,1063 Gramm Oxyd; der aufgenommene Sauerstoff betrug 0,1053 Gramm und entsprach einem Gehalte von 93,886 pCt. Kupferoxydul.

Im Mittel dieser Versuche stellte sich der Gehalt des Präparates an reinem Kupferoxydul zu:

$$\frac{93,50 + 93,575 + 93,083 + 93,720 + 93,886}{5} = 93,553 \text{ pCt. heraus.}$$

Das Präparat bestand also aus:

93,553 pCt. Cu_2O	10,4873 pCt.	O
	83,0657 «	Cu
6,447 pCt. CuO	1,2991 pCt.	O
	5,1479 «	Cu
100,000 pCt.	100,0000 pCt.	

Es zersetzte sich mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in der Kälte erst nach einiger Zeit; hatte die Umsetzung aber einmal begonnen, so verlief sie mit zunehmender Schnelligkeit. Bei 40° C. oder auch mit concentrirter Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur trat die Zersetzung sogleich ein.

Bei den quantitativen Versuchen ward das Kupferoxydul mit dem Silbernitrat unter öfterem Umrühren in der Kälte gewöhnlich 3 Tage in Berührung gelassen, dann der entstandene Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und in ihm das Silber, oft auch das Kupfer, im Filtrate dagegen stets letzteres nach Abscheidung des überschüssigen Silbers bestimmt. Die Menge des reducirten Silbers, welche einen Maassstab für die Menge des zersetzten Kupferoxyduls abgab, liess sehr bald erkennen, dass ein Theil des letzteren der Zersetzung entging, und zwar ein um so grösserer, je weniger fein das Material pulverisirt war. Es hatte dies offenbar in einer Umhüllung unzersetzter Partikelchen durch das unlösliche basische Salz und durch das abgeschiedene Silber seinen Grund, ein Uebelstand, der bei Benutzung der Methode zur Analyse oxydulhaltiger Kupfer wegfällt, indem diese das Oxydul in so feiner Zertheilung enthalten, dass es

bei dem Austausch des metallischen Kupfers gegen Silber eine vollständige Blosslegung und Berührung mit der Flüssigkeit erfährt.

Die Umsetzung erfolgt, wie aus den gewonnenen, nachstehend aufgeführten Zahlen hervorgeht, nach folgender Gleichung:

$$3Cu_2O + 3AgO,NO_5 + xHO = 4CuO,NO_5 + 3HO + 2CuO,NO_5 + 3Ag + (x-3)HO.$$

Stärkere Erwärmung muss vermieden werden, weil sonst die Reaction anders verläuft.

1) Es gab 1,000 Grm. des obigen Oxyduls mit 12 CC. Wasser und 2,76 Grm. Höllenstein bei Abkühlung des Gefässes während der sofort stattfindenden Umsetzung und nach 3 tägigem Stehen im Rückstande 1,5967 Grm. Chlorsilber = 1,20193 Grm. Silber, in Lösung 0,27 Grm. Kupferoxyd = 0,215592 Grm. Kupfer.

Die ausgefällte Silbermenge lässt berechnen, dass zu ihrer Abscheidung nur 0,35277 Grm. von dem im Kupferoxydul vorhandenen Kupfer gedient und die Form von salpetersaurem Kupferoxyd angenommen haben. Gleichzeitig muss eine genau gleiche Menge Kupfer als Kupferoxyd abgeschieden sein, aber bei dem Uebergange in viertelsaures Salz $^1/_3 \cdot 0,35277 = 0,1176$ Grm. Kupfer aus dem Kupfernitrat fortgenommen haben; folglich konnten nur $^2/_3 \cdot 0,35277 = 0,23584$ Grm. noch in Lösung bleiben. Auf diese wirkte ferner das ursprünglich schon dem Kupferoxydul beigemengte Kupferoxyd, dessen Kupfergehalt 0,051479 Grm. betrug, ein, indem es ebenfalls in viertelsaures Salz überging und demgemäss $^1/_3 \cdot 0,051479 = 0,01716$ Grm. Kupfer aus dem Kupfernitrat aufnahm; mithin konnten in der Lösung schliesslich nur noch $0,23584 - 0,01716 = 0,21868$ Grm. Kupfer vorhanden sein, was mit der wirklich gefundenen Menge von 0,2156 genau genug übereinstimmt.

2) 0,9036 Grm. des oxydhaltigen Kupferoxyduls gaben mit 40 CC. Wasser und 2,75 Grm. Höllenstein nach 3 Tagen im Rückstande 1,3385 Grm. Chlorsilber, in Lösung 0,228 Grm. Kupferoxyd.

1 Grm. Gemisch würde gegeben haben: im Rückstande 1,4813 Grm. Chlorsilber = 1,115063 Grm. Silber, in Lösung 0,2523 Grm. Kupferoxyd = 0,201459 Grm. Kupfer. Stellt man wieder dieselben Betrachtungen wie bei Versuch 1 an, so findet man, dass jene 1,115063 Grm. Silber anzeigen, wie nur 0,3273 Grm. Kupfer des Oxyduls sich mit dem Silbernitrat zersetzt haben. Von diesem Kupfer würden $^2/_3 = 0,2182$ Grm. in Lösung gegangen sein, wenn das Gemisch kein Kupferoxyd enthalten

hatte, das bei seinem Uebergange in $^1/_4$ saures Salz noch 0,01716 Grm. Kupfer aus dem salpetersauren Salze band, so dass nur 0,2182 — 0,01716 = 0,20104 Grm. Kupfer in Lösung sein konnten. Gefunden wurden 0,201459 Grm.

3) 1,0877 Grm. etwas weniger fein pulverisirtes Material waren mit 200 CC. Wasser und der erforderlichen Menge Silberlösung auf 40° C. erwärmt worden und dann 3 Tage stehen gelassen. Es gab der Rückstand 0,9838 Grm. Chlorsilber = 0,740565 Grm. Silber und 1,0054 Grm. Kupferoxyd = 0,80280 Grm. Kupfer, die Lösung 0,1857 Grm. Kupferoxyd = 0,148279 Grm. Kupfer.

Daraus berechnet sich, dass 1 Grm. dieses Gemisches von Kupferoxydul und Kupferoxyd gegeben haben würde: im Rückstande 0,6808 Grm. Silber und 0,7380 Grm. Kupfer; in Lösung 0,1363 Grm. Kupfer.

Jene Silbermenge beansprucht zur Fällung nur 0,1997 Grm. Kupfer. Es ist also hier die Zersetzung bei weitem weniger vollständig gewesen und die der weiteren Rechnung zu Grunde gelegte Annahme, dass das beigemengte Kupferoxyd völlig in viertelsaures Salz übergegangen sei, deshalb nicht ganz zutreffend. Demgemäss kann es nicht befremden, wenn das Resultat der Rechnung hier nicht so vollständig mit dem des Versuchs übereinstimmt wie bei den übrigen Beispielen. Es ergibt sich nämlich, dass 0,1161 Grm. Kupfer hätten in Lösung sein müssen, während 0,1363 Grm. darin gefunden wurden.

4) Von einem anderen, aber nach der nämlichen Methode dargestellten Kupferoxydul, das

89,7788 pCt.	Kupferoxydul und
10,2212 «	Kupferoxyd
100,0000 pCt.	

enthielt, wurden 1,1498 Grm. in derselben Weise behandelt und gaben im Rückstande 1,4740 Grm. Silber und 0,744244 Grm. Kupfer, in Lösung 0,266216 Grm. Kupfer. Jene 1,1498 Grm. Gemisch enthielten:

0,11758 Gramm CuO	0,09388 Gramm	Cu
	0,02370 «	O
1,03227 « Cu_2O	0,91667 «	Cu
	0,11560 «	O.

Dieselben Betrachtungen wie vorhin ergeben nun, dass 1,4740 Grm. Silber gefällt sein müssen durch 0,4324 Grm. Kupfer des Oxyduls, dass davon $^2/_3$ = 0,2882 Grm., weniger $^1/_3$ des als Oxyd vorhandenen Kupfers, also 0,25691 Grm. Kupfer in Lösung gehen mussten. Die kleine

-Differenz von 0,0093 Grm. gegen das gefundene Resultat kann nicht auffallen, wenn man bedenkt, wie viele Fehlerquellen der Gewinnung desselben entgegen standen.

Später sind dieselben Untersuchungen noch mit ganz reinem Kupferoxydul, das nach der Böttger'schen Vorschrift auf nassem Wege dargestellt war, wiederholt und völlig bestätigt gefunden. Bei dem fein zertheilten Zustande dieses Präparats fand auch keine Einhüllung von Kupferoxydultheilchen statt, sondern die Zersetzung verbreitete sich durch die ganze Masse.

Ich glaube, dass nach Vorstehendem die vorhin gemachte Angabe über die Formel, welche der Umsetzung des Kupferoxyduls mit salpetersaurem Silberoxyd zu Grunde liegt, als vollkommen bewiesen erachtet werden muss.

Es handelte sich jetzt noch darum, festzustellen, ob sauerstofffreies Kupfer mit überschüssigem neutralem salpetersaurem Silberoxyd einen völlig kupferfreien Niederschlag gibt, oder ob letzterer, wie von manchen Seiten behauptet ist, stets Kupfer enthält. Wäre dies in nennenswerthem Maasse der Fall, so würde die Methode keiner Anwendung fähig gewesen sein. Vorzüglichen Aufschluss gewährten in dieser Beziehung Versuche, die zur Controlirung des Atomgewichts des Kupfers in der Weise angestellt waren, dass mit Aufbietung aller nur möglichen Vorsichtsmaassregeln dargestelltes chemisch reines Kupfer der Einwirkung von überschüssiger verdünnter Höllensteinlösung ausgesetzt wurde. In dem reducirten Silber liessen sich stets Spuren, aber auch nur Spuren von Kupfer nachweisen. So fanden sich bei dem durch

5,9522	Grm.	Kupfer	reducirten	Silber	0,003	Grm.	Kupfer
5,0545	«	«	«	«	0,002	«	«
7,0842	«	«	«	«	0,0044	«	«

im Mittel bei dem durch 1 Grm. Kupfer gefällten Silber 0,0005 Grm. Kupfer. Es muss dieses Kupfer nicht in Form eines basischen Salzes, sondern im metallischen Zustande zurück geblieben sein, denn als statt des neutralen salpetersauren Silberoxyds das schwefelsaure Salz nebst verdünnter Schwefelsäure angewandt ward, zeigte sich ein fast genau gleicher Rückhalt von Kupfer im Silberniederschlage; es blieben im Mittel mehrerer Versuche für jedes angewandte Grm. Kupfer 0,0007 Grm. Kupfer bei dem ausgeschiedenen Silber.

Berechnet man, wie gross der ziemlich constante Fehler ist, der durch dieses eigenthümliche Verhalten in der Bestimmung des Kupfer-

oxyduls gemacht wird, so findet man dafür + 0,09 pCt. Um diese Grösse fällt der Oxydulgehalt zu hoch aus, oder der Sauerstoffgehalt um 0,01 pCt. Bei der Kleinheit des Fehlers kann derselbe für gewöhnlich vernachlässigt werden.

Was die Ausführung der Kupferoxydulbestimmung nach dieser Methode betrifft, so geschieht dieselbe genau in der II. b. angegebenen Weise, wo von der Ermittelung der Verbindungsform der metallischen Beimengungen die Rede ist.

Das aus dem Silberniederschlage abgeschiedene Kupfer ergibt, mit 1,5 multiplicirt, die Menge des als Kupferoxydul vorhanden gewesenen Kupfers; oder mit 1,6895 multiplicirt, die Menge des Kupferoxyduls; oder mit 0,1895 multiplicirt, die Menge des im Kupferoxydul enthaltenen Sauerstoffs.

Analytische Belege.

1) Ein künstlich dargestelltes oxydulhaltiges Kupfer, das nach der Synthese 0,3988 pCt. Oxydul = 0,0447 pCt. Sauerstoff enthalten musste und in welchem durch Glühen in Wasserstoffgas 0,047 pCt. Sauerstoff gefunden war, lieferte bei der Behandlung mit neutraler Höllensteinlösung folgendes Resultat:

7,4344 Gramm Feilspäne gaben 0,0270 Gramm Halbschwefelkupfer = 0,02155 Gramm Kupfer. Diese Zahl, mit 1,6895 multiplicirt, gibt einen Kupferoxydulgehalt von 0,0364 Gramm = 0,488 pCt., darin 0,054 pCt. Sauerstoff.

2) Eine künstlich dargestellte Legirung, welche nach der Synthese 0,8298 pCt. Kupferoxydul, darin 0,0930 pCt. Sauerstoff enthalten musste, ergab Folgendes:

7,5962 Gramm lieferten aus dem Silberniederschlage 0,0479 Gramm Kupfersulfür = 0,03824 Gramm Kupfer. Dieses Kupfer entspricht 0,06461 Gramm Oxydul = 0,8506 pCt. Oxydul, darin 0,095 pCt. Sauerstoff. Durch Glühen in Wasserstoff waren gefunden: 0,0928 pCt. Sauerstoff.

3) Raffinadkupfer von Oker Nr. I.

Es gaben:

2,000 Grm. Kupfer	0,0024 Grm. Kupfersulfür	= 0,0019164 Grm. Kupfer	
2,000 « «	0,0020 « „	= 0,0015970 « «	
8,000 « «	0,0104 « «	= 0,0083040 « «	
12,000 Grm. Kupfer	. . . .	= 0,0118174 Grm. Kupfer.	

Im Mittel gaben also 100 Gramm 0,0984 Gramm Kupfer. Diese Zahl mit 1,6895 multiplicirt ergibt:

$$0{,}1662 \text{ pCt. } Cu_2O \begin{cases} 0{,}1476 \text{ pCt. Cu} \\ 0{,}0186 \text{ « O.} \end{cases}$$

4) Raffinadkupfer von Oker No. II.

Es gaben:

4 Grm. Kupfer	0,010 Grm. Kupfersulfür	= 0,00799	Grm. Kupfer
8 - «	« 0,0214 « «	= 0,01708	« «
12 Grm. Kupfer		= 0,02507	Grm. Kupfer.

Im Mittel gaben also 100 Gramm 0,209 Gramm Kupfer. Mithin enthält dieses Kupfer:

$$0{,}3531 \text{ pCt. } Cu_2O \begin{cases} 0{,}3135 \text{ pCt. Cu} \\ 0{,}0396 \text{ « O.} \end{cases}$$

5) Uebergaares Kupfer von Oker No. III.

Es gaben:

2 Grm. Kupfer	0,0882 Grm. Kupfersulfür	= 0,07042	Grm. Kupfer
2 « «	0,0882 « «	= 0,07042	« «
2 « «	0,0864 « «	= 0,068988	« «
6 Grm. Kupfer		= 0,209828	Grm. Kupfer.

Im Mittel gaben also 100 Gramm 3,497 Gramm Kupfer. Mithin enthielt dieses Kupfer:

$$5{,}9081 \text{ pCt. } Cu_2O \begin{cases} 5{,}2455 \text{ pCt. Cu} \\ 0{,}6626 \text{ « O.} \end{cases}$$

Bemerkt sei, dass in diesem Kupfer nach dem später angeführten, in diesem Falle zulässigen Titrirverfahren gefunden wurden 0,656 pCt. Sauerstoff als Kupferoxydul.

Aubel's Verfahren.

Einer besonderen Besprechung bedarf noch das Verfahren der Kupferoxydulbestimmung in Gaarkupfern von dem Ingenieur C. Aubel.*) Diese, im Jahre 1867 veröffentlichte Methode basirt auf dem Verhalten des Kupferoxyduls gegen schwefelsaures Silberoxyd und verdünnte Schwefelsäure. Letztere veranlasst eine Spaltung des Kupferoxyduls in Metall und Oxyd, wobei das Oxyd sich in der Schwefelsäure auflöst, während ersteres aus dem schwefelsauren Silberoxyd eine äquivalente Menge Metall fällt, nach den Formeln:

*) Berggeist 12, 279 u. diese Zeitschrift 6, 456.

$$Cu_2O + HO,SO_3 = CuO,SO_3 + Cu + HO;$$
$$Cu + AgO,SO_3 = CuO,SO_3 + Ag.$$

Das erhaltene metallische Silber entspricht somit genau der Hälfte des im angewandten Kupferoxydul enthaltenen Kupfers. Man hat also nach diesem Verfahren nichts weiter nöthig, als die kupferoxydulhaltige Substanz mit überschüssigem schwefelsaurem Silberoxyd und Wasser, dem ein paar Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, so lange in Berührung zu lassen, bis vollständige Zersetzung erfolgt ist, dann das Silber abzufiltriren, durch Auswaschen mit heissem Wasser von überschüssigem schwefelsaurem Silberoxyd zu befreien und auszuwägen, eventuell es als Chlorsilber zu bestimmen, wenn die Natur der angewandten Substanz die Beimengung eines fremden Stoffes möglich erscheinen lässt.

Verfährt man in dieser Weise bei Gaarkupfern, so ist zu berücksichtigen, dass zwei Factoren das ausgeschiedene Silber gefällt haben, einmal das metallische Kupfer, zweitens das Kupferoxydul; und zwar ist die Hälfte des darin enthaltenen Kupfers zur Wirkung gekommen. Kennt man den Gesammtkupfergehalt, so wird die Differenz zwischen ihm und der aus dem abgeschiedenen Silber sich berechnenden Kupfermenge genau die Hälfte des als Kupferoxydul vorhandenen Kupfers repräsentiren. Z. B.:

1,000 Gramm eines Raffinadkupfers möge beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und schwefelsaurem Silberoxyd 3,3683 Gramm Silber gefällt haben und der analytisch ermittelte Kupfergehalt 99,357 pCt. betragen. Die Rechnung stellt sich dann folgendermaassen: 3,3683 Gramm Silber entsprechen 0,9880506 Gramm Kupfer = 98,8050 pCt. Kupfer. Die Differenz zwischen dem analytisch gefundenen Gesammtkupfer und dieser Zahl: 99,357 — 98,8050 = 0,552 repräsentirt die Hälfte des als Kupferoxydul vorhandenen Kupfers, also würde der Kupferoxydulgehalt 1,243 pCt. betragen, und darin 0,139 pCt. Sauerstoff enthalten sein.

So einfach in der Ausführung und sicher in den Resultaten das Verfahren auf den ersten Blick erscheint, so wenig stichhaltig erweisen sich diese Vorzüge bei näherer Betrachtung; eine eingehende Kritik ergibt sogar, dass das Verfahren gänzlich unbrauchbar ist.

Zunächst erfordert dasselbe, und dies ist kein Nachtheil, der dem Verfahren an sich zur Last gelegt werden kann, eine ausserordentlich scharfe Bestimmung der Atomgewichte des Silbers und Kupfers. In Bezug auf ersteres kann seit den wahrhaft bewunderungswürdigen Unter-

suchungen von Stas,*) die für alle Zeiten Atomgewichtsbestimmungen zum Muster dienen können, kein Zweifel herrschen; das Aequivalent des Silbers ist 107,93 in Beziehung auf Sauerstoff = 8.

Anders steht es mit dem Aequivalentgewichte des Kupfers. Die ursprünglich von Berzelius angegebene Zahl dafür, 31,65, ist in den meisten Lehrbüchern durch die von Marchand gefundene, 31,73, oder durch die abgerundete Zahl 31,75 ersetzt. Man wird fragen, können derartige kleine Differenzen von irgend welchem Belang sein? Die Antwort lautet: Jene Unterschiede in dem Atomgewichte des Kupfers veranlassen bei der Berechnung der nämlichen analytischen Daten Abweichungen in den Kupferoxydulgehalten, die unter Umständen 3 bis 4mal grösser sein können, als die Zahlen, um deren Feststellung es sich handelt. Die Differenz zwischen dem Berzelius'schen Aequivalente des Kupfers 31,65 und dem von Marchand gefundenen 31,73 beträgt 0,08. Je nachdem man die erste oder die zweite Zahl der Berechnung ein und derselben Kupferoxydulbestimmung zu Grunde legt, findet man eine Abweichung von 0,562 pCt.; es entspricht einer Zunahme des Atomgewichts des Kupfers um 0,08 eine Abnahme des berechneten Kupferoxydulgekalts um 0,562 pCt.; also ungefähr die 7 fache Grösse jener Differenz.

Es möge z. B. bei einem Kupfer ermittelt sein, dass 1 Grm. desselben 3,36775 Grm. Silber fällt und der analytisch gefundene Kupfergehalt 99,323 pCt. beträgt. Wenn Silber = 107,93 und Kupfer = 31,73 (Marchand), so repräsentiren 3,36775 Grm. Silber 0,990074 Grm. Kupfer = 99,0074 pCt. Die Differenz 99,323 — 99,0074 = 0,3156, repräsentirt die Hälfte des als Kupferoxydul vorhandenen Kupfers, mithin beträgt der Kupferoxydulgehalt 0,7104 pCt; darin sind enthalten 0,6312 pCt. Kupfer und 0,0792 pCt. Sauerstoff.

Dieselben analytischen Data ergeben, wenn Silber = 107,93, Kupfer = 31,65 genommen wird, dass 3,36775 Silber entsprechen 0,987578 Grm. Kupfer = 98,7578 pCt., mithin 99,323 — 98,7578 = 0,5652 die Hälfte des im Kupferoxydul enthaltenen Kupfers darstellt. Der Gehalt an Kupferoxydul beträgt demnach 1,2734 pCt., darin 1,1304 pCt. Kupfer und 0,143 pCt. Sauerstoff; man findet doppelt so viel Kupferoxydul als bei der ersten Annahme des Atomgewichtes.

---

*) Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen und über die Atomgewichte, Leipzig 1867.

Würde endlich das Aequivalent des Kupfers gar zu 31,75 angenommen, so berechnete sich der Procentgehalt an Kupferoxydul um etwa 0,7 pCt. höher als bei Zugrundelegung der Berzelius'schen Zahl.

Es ist dies eine gute Illustration zu der schon von Stas gemachten Bemerkung, dass es für exacte Forschungen gänzlich unthunlich ist, die experimentell gefundenen Atomzahlen abzurunden.

Um über diese Schwierigkeiten hinweg zu gelangen, blieb nichts weiter übrig, als selbst das Aequivalentgewicht des Kupfers zu bestimmen. Dasselbe wurde zu 31,66 gefunden, also fast völlig mit der Berzelius'schen Zahl übereinstimmend.

Leider konnte aus dieser mühsamen Arbeit kein Nutzen für das Aubel'sche Verfahren gezogen werden, da sich inzwischen unerwarteter Weise herausgestellt hatte, dass beim Fällen von neutralen wie sauren Silberlösungen mit Kupfer stets weniger Silber erhalten wird, als es dem Aequivalentverhältnisse nach der Fall sein müsste. Wenn Kupfer = 31,66 und Silber = 107,93, so müsste 1 Grm. Kupfer fällen 3,40903 Grm. Silber. In Wirklichkeit wurde aber bei jenen mit aller nur erdenklichen Sorgfalt angestellten Versuchen, gefunden

Versuch	bei Benutzung von schwefelsaurem Silberoxyd und Schwefelsäure:	Differenz gegen die äquivalente Silbermenge
1)	1 Grm. chemisch reines Cu fällte 3,38665 Grm. Ag	. 0,02238 Grm.,
2)	1 « « « « « 3,39675 « «	. 0,01228 «
	bei Benutzung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd:	
3)	1 Grm. chemisch reines Cu fällte 3,39501 Grm. Ag	. 0,01402 Grm.
4)	1 « « « « « 3,39560 « «	. 0,01343 «
5)	1 « « « « « 3,39348 « «	. 0,01555 «
6)	1 « « « « « 3,39693 « «	. 0,01210 «

Da diese, ihrer Ursache nach unaufgeklärten Differenzen zwischen den experimentell gefundenen Silbermengen und den von der Theorie verlangten sich auf keine Weise vermeiden lassen, so verliert damit das Aubel'sche Verfahren jeden Anspruch auf Genauigkeit.

Wie weit die Abweichungen von dem wirklichen Gehalte in einem gegebenen Falle gehen, lässt sich ohne Anstellung eines besonderen Versuchs ermitteln, wenn man bei der Bestimmung des Kupferoxyduls mittelst neutraler Höllensteinlösung neben dem im Silberniederschlage enthaltenen Kupfer auch das gefällte Silber bestimmt. Die Spaltung des Kupferoxyduls erfolgt in neutraler Silberlösung in der nämlichen

Weise, wie in saurer, nur dass das entstehende Kupferoxyd im ersten Falle ungelöst bleibt. Weil keine freie Säure zugegen ist, so fällt die Silbermenge sogar noch etwas richtiger aus, als bei dem Aubel'schen Verfahren; denn bei diesem löst die Schwefelsäure ein wenig Kupfer, was dann natürlich kein Silber fällen kann. Für die Berechnung des Kupferoxydulgehalts muss selbstredend der Gesammtkupfergehalt bekannt sein.

Aber gesetzt auch, die besprochene Fehlerquelle existirte nicht, so würde dennoch die Anwendbarkeit der Aubel'schen Methode eine äusserst beschränkte sein müssen. Bei den bisherigen Betrachtungen ist nämlich gar keine Rücksicht auf die im käuflichen Kupfer so gut wie immer vorhandenen fremden Metalle genommen. Der Einfluss, den diese auf die Oxydulbestimmung üben, darf nicht, wie das Aubel gethan, ignorirt werden, denn wenn diese Metalle im regulinischen Zustande im Kupfer enthalten sind, so fällen sie aus Silberlösung ebenfalls metallisches Silber; nur der Antheil, welcher im oxydirten Zustande zugegen ist, wirkt nicht fällend. Man müsste also, um diesen Umstand bei der Berechnung genügend berücksichtigen zu können, sowohl die Quantität wie auch die Verbindungsform sämmtlicher beigemengter Metalle ganz genau kennen, eine Bedingung, welche die Anwendbarkeit der Methode, auch wenn sie sonst fehlerfrei wäre, doch meistens illusorisch machen würde.

Zur Illustration des Angeführten mögen die Zahlen hier Platz finden, welche die Methode bei drei Kupfern von bekannter Zusammensetzung ergab.

Kupfer von Oker No. I.

Es fällten:

1,0013	Grm. Cu	3,3702	Grm. Ag	oder 1	Grm. Cu	3,3658 Grm. Ag
1,0005	« «	3,3714	« «	« 1	« «	3,3697 « «
3,2814	« «	11,0654	« «	« 1	« «	3,3720 « «

Im Mittel fällte also 1 Grm. Kupfer . . . . 3,3692 Grm. Ag.

Der analytisch gefundene Kupfergehalt betrug 99,323 pCt.

Aus diesen Werthen berechnet sich ein Kupferoxydulgehalt von 1,1069 pCt., darin 0,124 pCt. Sauerstoff, während der wirkliche Gehalt etwa $^1/_5$ dieses Werthes beträgt, nämlich 0,186 pCt. Oxydul mit 0,021 pCt. Sauerstoff.

Gelegentlich der Bestimmung des Kupferoxyduls nach der zuerst angeführten Methode mittelst Höllensteinlösung erhielt man folgende Silbermengen:

2 Grm. Cu gaben	8,9730 Grm. AgCl	. . . =	6,7544	Grm.	Ag,
2 « « «	8,9672 « «	. . . =	6,7500	«	«
8 « « «	35,8000 « «	. . . =	26,9488	«	«
Im Mittel fällte also 1 Grm. Kupfer		. . . . .	3,3736	Grm.	Ag.

Aus dieser Silbermenge und dem Gesammtkupfergehalte berechnet sich der Gehalt an Kupferoxydul zu 0,8161 pCt.

Raffinadkupfer von Oker No. II.

Es gaben nach dem Aubel'schen Verfahren:

1 Gramm Kupfer	. . . .	3,3674	Grm.	Silber,
1 « «	. . . .	3,3685	«	«
1 « «	. . . .	3,3697	«	«
3,3222 « «	11,1883 Grm. Ag; 1 Grm.	3,3677	«	«
1 Grm. Kupfer fällte im Mittel	. . . . .	3,3683	Grm.	Silber.

Der Gesammtkupfergehalt betrug 99,357 pCt.

Demgemäss berechnet sich der Procentgehalt an Kupferoxydul zu 1,2430 pCt., darin 0,139 pCt. Sauerstoff.

Der wahre Gehalt beträgt 0,3531 pCt., darin 0,0396 pCt. Sauerstoff.

In diesem Falle gab die Behandlung mit Höllensteinlösung fast genau dasselbe Resultat, nämlich 4 Grm. lieferten 17,9002 Grm. Chlorsilber = 13,47454 Grm. Silber, oder 1 Grm. Kupfer gab 3,36863 Grm. Silber.

Uebergaares Kupfer von Oker No. III.

Mit Silbervitriol und verdünnter Schwefelsäure gaben:

1,0010 Grm. Cu	3,2579 Grm. Ag	oder	1 Grm. Cu	3,2546	Grm.	Ag,
1,0008 « «	3,2549 « «	«	1 « «	3,2523	«	«
1,0000 « «	3,2563 « «	«	1 « «	3,2563	«	«
Im Mittel fällte 1 Grm. Kupfer			. . . . . .	3,2544	Grm.	Ag.

Auf analytischem Wege hatte sich der Kupfergehalt ergeben zu 98,806 pCt., folglich betrug der Kupferoxydulgehalt hiernach 7,5382 pCt., darin 0,845 Sauerstoff. In Wirklichkeit belief er sich auf 5,9081 pCt., mit 0,6626 pCt. Sauerstoff.

Gelegentlich der Behandlung mit Höllenstein ward gefunden, dass

2 Grm. Cu gaben	8,662 Grm. AgCl	. . =	6,5204 Grm. Ag,
2 « « «	8,6668 « «	. . =	6,5240 « «
8 « « «	34,5872 « «	. . =	26,0352 « «
1 Grm. Kupfer fällte im Mittel		. . . . .	3,2589 Grm. Ag.

Daraus berechnet sich ein Kupferoxydulgehalt von 7,233 pCt.

Titration des Kupferoxyduls.

Enthielten die Kupfer keine fremden Metalle, oder diese nur im oxydirten Zustande, so würde sich der Kupferoxydulgehalt auch durch Lösen des gefeilten Kupfers bei Luftabschluss in salzsäurehaltigem überschüssigem Eisenchlorid und Titration des entstandenen Eisenchlorürs mit Chamäleon bestimmen lassen. Es würden folgende Gleichungen statthaben:

$$Cu + Fe_2Cl_3 = 2FeCl + CuCl$$

2 Aequivalente Eisen entsprechen 1 Aequivalent Kupfer.

$$Cu_2O + Fe_2Cl_3 + HCl = 2FeCl + 2CuCl + HO$$

2 Aequivalente Eisen entsprechen 2 Aequivalenten Kupfer.

Bezeichnet man demnach die in 100 Gramm Kupfer enthaltene, analytisch ermittelte Kupfermenge mit A und den Antheil davon, der als Kupferoxydul vorhanden ist, mit x, ferner das durch Titration gefundene und für 100 Gramm Kupfer berechnete Eisen mit B, so ist, wenn das Aequivalent des Kupfers = 31,66 und das des Eisens = 28,025 gesetzt wird:

$$\frac{56,03 \,.\, A}{31,66} - \frac{56,03 \,.\, x}{31,66} + \frac{56,03 \,.\, x}{2 \,.\, 31,66} = B$$

$$\frac{2 \,.\, 56,03\, A}{31,66} - \frac{56,03\, x}{31,7} = 2B$$

$$2 \,.\, 56,03\, A - 56,03\, x = 2 \,.\, 31,66 \,.\, B$$

$$2 \,.\, 56,03\, A - 2 \,.\, 31,66 \,.\, B = 56,03\, x$$

$$x = 2A - \frac{2 \,.\, 31,66 \,.\, B}{56,03}$$

$$x = 2A - \frac{31,66}{28,025} \,.\, B$$

$$x = 2A - 1,1297 \,.\, B.$$

Bei Anwendung dieses Verfahrens auf das übergaare Kupfer No. III von Oker, in dem keine wesentlichen Mengen der fremden Metalle

im unoxydirten Zustande vorhanden sein konnten, ergaben sich folgende Resultate:

1 Gramm Cu gebrauchte .	103,8 CC.	Chamaleon,
1 « « « .	103,4 «	«
im Mittel	103,6 CC.	Chamäleon.

Diese repräsentirten 1,7033 Gramm Eisen, da 100 CC. der Chamäleonlösung 1,64418 Gramm Eisen darstellten. Der electrolytisch gefundene Kupfergehalt betrug 98,806 pCt. Es war also A = 98,806; B = 170,33, folglich x = 2 . 98,806 — 1,1297 . 170,33

x = 5,191 pCt., mithin das Kupferoxydul = 5,847 pCt., darin 0,656 pCt. Sauerstoff. Diese Zahl stimmt mit dem Gehalte 0,66 pCt., welcher sich beim Behandeln des Kupfers mit Höllensteinlösung ergab, sehr gut überein. Dessen ungeachtet ist das Verfahren aus dem oben angeführten Grunde keiner allgemeinen Anwendung fähig, ausserdem auch umständlicher, als das mit Silberlösung, welches ja doch zur Ermittelung der Verbindungsform des Arsens etc. ausgeführt werden muss.

d) Bestimmung des Schwefels und seiner Verbindungsform.

Ob Schwefel im hammergaaren Kupfer vorkommt, ist eine Frage, die eine verschiedene Beantwortung erfahren hat. Während Karsten*) sie verneint, wird sie von Dick**) und Abel***) bejaht. Ihre Entscheidung bietet ganz besonderes Interesse wegen des Zusammenhanges, in dem der Schwefelgehalt des Kupfers zu den Erscheinungen des Sprühens †) und Steigens ††) steht.

Da es sich in den meisten Fällen nur um sehr kleine Mengen von Schwefel handelt, so muss das analytische Verfahren zur Ermittelung desselben die Anwendung grösserer Mengen Probegut gestatten. Der Verfasser benutzte zwei Methoden:

1) Erhitzen des Kupfers im trockenen Chlorstrome,
2) Lösen des Kupfers in einem Gemische von Salpetersäure und chlorsaurem Kali,

und Bestimmung der in beiden Fällen gebildeten Schwefelsäure.

*) Karsten, System der Metallurgie, 1832, Bd. 5, S. 243.
**) Berg- und hüttenmännische Zeitung, 1856, S. 328.
***) Polytechnisches Centralblatt, 1864, S. 904.
†) Bergwerksfreund, Bd. 14, Jahrgang 1851, S. 701.
††) Stetefeldt, Wagner's Jahresbericht 9, 161.

Zu 1. Gerade für das Kupfer eignet sich die Bestimmung des Schwefelgehaltes durch Behandeln mit trockenem Chlorgas und Auffangen der übergehenden flüchtigen Producte in den bekannten Vorlagen ganz vorzüglich. Man sättigt das Wasser der letzteren zunächst mit Chlorgas und schaltet dann eine böhmische Glasröhre ein, welche das abgewogene Kupfer enthält. Sobald dies schwach erwärmt wird, beginnt eine lebhafte Einwirkung des Chlors, durch welche das Kupfer ins Glühen geräth. Geschmolzenes Chlorür fliesst ab und sammelt sich in dem knieförmig gebogenen Theile der Röhre, während das Kupfer stets der erneuten Einwirkung des Chlors blossgelegt bleibt. Während dieser Zeit geht selbst bei sehr lebhaftem Gasstrome keine Blase durch die Vorlagen hindurch, so vollständig wird das Chlor absorbirt, ja es würde ein Zurücksteigen ihres Inhalts stattfinden, wenn man nicht das eingefüllte Wasser knapp genug bemessen hätte, um dies unmöglich zu machen. Sobald nur noch wenig Kupfer übrig ist, erwärmt man die Röhre wieder und mässigt zugleich den Gasstrom, damit durch ihn nicht nach dem gänzlichen Verschwinden des Kupfers Chlorschwefel fortgeführt wird. Der Vorsicht wegen benutzt man zweckmässig stets zwei Vorlagen. Ihr Inhalt wird in ein Becherglas gespült, das überschüssige Chlor weggekocht und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Nach 24 Stunden wird filtrirt, der schwefelsaure Baryt geglüht, mit Wasser und etwas Salzsäure ausgekocht, nach 24 Stunden wieder filtrirt, geglüht und gewogen.

Obwohl die Zuverlässigkeit dieser Methode keiner besonderen Prüfung weiter bedurft hätte, ergab sich eine solche doch von selbst dadurch, dass synthetisch dargestellte Legirungen von chemisch reinem Kupfer und Kupfersulfür auf ihren Gehalt an Schwefel untersucht werden mussten, weil kleine, aber unvermeidliche Verluste bei der Herstellung die aufgenommene Schwefelmenge nur innerhalb gewisser Grenzen genau vorhersagen liessen. Mit diesen Werthen zeigten die analytischen Resultate genügende Uebereinstimmung. Folgendes sind die Resultate:

A. Synthetisch dargestellte Legirungen.

Legirung I musste enthalten zwischen 0,0552 und 0,0595 pCt. Schwefel. Es gaben:

2,708 Gramm 0,0113 Gramm schwefelsauren Baryt = 0,0015519 Gramm Schwefel = 0,057 pCt. Schwefel.

Legirung II musste enthalten etwa 0,291 pCt. Schwefel. Es gaben:
2,2456 Gramm 0,0414 Gramm schwefelsauren Baryt = 0,0056858 Gramm Schwefel = 0,253 pCt. Schwefel.

Legirung III musste enthalten etwa 0,588 pCt. Schwefel. Es gaben:
2,0807 Gramm 0,0831 Gramm schwefelsauren Baryt = 0,0114128 Gramm Schwefel = 0,5485 pCt. Schwefel.

B. Eine zusammengehörige Reihe von Mansfelder Kupfern.

Schwarzkupfer nach dem Braten Nr. I:
19,2952 Gramm gaben 0,0016 Gramm schwefelsauren Baryt = 0,0002197 Gramm Schwefel = 0,0011 pCt. Schwefel.

Uebergaares Raffinad No. II:
10,9132 Gramm gaben 0,0029 Gramm schwefelsauren Baryt = 0,000398 Gramm Schwefel = 0,0036 pCt. Schwefel.

Dichtgepoltes Raffinad No. III:
17,2892 Gramm gaben 0,0027 Gramm schwefelsauren Baryt = 0,000370 Gramm Schwefel = 0,0021 pCt. Schwefel.

Zähes Raffinad No. IV:
23,465 Gramm gaben 0,0042 Gramm schwefelsauren Baryt = 0,0005767 Gramm Schwefel = 0,0024 pCt. Schwefel.

Ueberpoltes Raffinad No. V:
39,6044 Gramm gaben 0,0047 Gramm schwefelsauren Baryt = 0,000645 Gramm Schwefel = 0,00163 pCt. Schwefel.

Zu 2. Das zweite Verfahren der Schwefelbestimmung im Kupfer — Lösen in einem Gemische von chlorsaurem Kali und Salpetersäure — erfordert keine besonderen Apparate, dafür aber weit mehr Zeit; auch wird die Ausfällung des schwefelsauren Baryts durch die grosse Menge von Salzen weit leichter beeinträchtigt, weshalb der Verfasser das erste Verfahren vorzieht.

Im Allgemeinen wurden folgende Verhältnisse inne gehalten:

1 Theil Kupfer,
1 « chlorsaures Kali,
6 Theile Salpetersäure von dem specifischen Gewichte 1,2,
250 CC. Wasser.

Behandelt man mit einem solchen Gemische Kupfer, welche Sulfür enthalten, so scheidet sich dieses Anfangs in schwarzen Flocken ab, welche später weissen Schwefel hinterlassen, der sich allmählich auflöst,

wenn man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht bis zu seinem Schmelzpunkte steigt. Sehr beschleunigen kann man die Lösung durch Zusatz von etwas Salzsäure und erforderlichen Falls von noch etwas chlorsaurem Kali. Nachdem der Schwefel verschwunden ist und die Flüssigkeit längere Zeit gekocht hat, wird sie sehr stark verdünnt, filtrirt und mit Chlorbaryum versetzt. Es ist hier besonders nothwendig, den erhaltenen schwefelsauren Baryt nach dem Glühen mit Wasser und Salzsäure auszukochen und erst das davon resultirende Gewicht als richtig anzunehmen.

Obige Legirungen gaben:

No. I verunglückt,

« II 2,0022 Grm. gaben 0,0365 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,005012 Grm. Schwefel = 0,250 pCt. Schwefel.

« III 1,9952 Grm. gaben 0,082 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0112617 Grm. Schwefel = 0,564 pCt. Schwefel.

Schwarzkupfer nach dem Braten von Mansfeld:

29,7359 Grm. gaben 0,0022 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,00030 Grm. Schwefel = 0,0012 pCt. Schwefel.

25,7209 Grm. gaben 0,0020 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0002746 Grm. Schwefel = 0,00107 pCt. Schwefel.

Nachdem der Verfasser sich überzeugt hatte, dass in verschiedenen hammergaaren Kupfern des Handels kleine Mengen von Schwefel — etwa 0,001 bis 0,0025 pCt. — vorkommen, lag es sehr nahe, zu fragen, als was der Schwefel in diesen Kupfern vorhanden sei.

Da alle untersuchten Kupfer Sauerstoff enthielten, die übergaaren sogar beträchtliche Mengen von Sauerstoff, so konnte Schwefelkupfer nicht eingemengt sein, denn dieses hätte sich mit dem Oxydul im flüssigen Kupfer jedenfalls umsetzen müssen. Auch würde Kupfersulfür nicht das Entstehen von Schwefelwasserstoff bei der Reduction jener Kupfer im Wasserstoffstrome erklären können, da es unter diesen Umständen keine Zersetzung erleidet. Wie aber bereits früher bemerkt, trat Schwefelwasserstoff bei den Sauerstoffbestimmungen stets in unzweideutiger Weise auf; auch war dieselbe Beobachtung bereits von Dick*) und später von Abel**) gemacht. Ersterer sagt: «Nachdem die Temperatur die Rothglühhitze erreicht hatte, besass das entweichende Gas

*) Berg- und hüttenmännische Zeitung, 1856 S. 329.

**) Polytechnisches Centralblatt, 1864 S. 904.

deutlich den Geruch von Schwefelwasserstoff und es wurde auch mit Bleiessig getränktes Papier durch das entweichende Gas sogleich geschwärzt. Diese Entstehung von Schwefelwasserstoff beweist, dass das mit Oxydul gesättigte Kupfer noch eine Spur von Schwefel in irgend einer Form enthält.»

Abel bemerkt: «Schwefel war unzweifelhaft neben dem Sauerstoff vorhanden und wurde durch Behandlung mit Wasserstoff regelmässig, wenn auch nur schwierig in seinem ganzen Betrage nachgewiesen.»

Geht somit hieraus einerseits hervor, dass ein geringer Rückhalt von Schwefel in übergaaren und hammergaaren Kupfern nicht zu den vereinzelten Vorkommnissen zählt, so folgt andererseits auch, dass dieser als Schwefelwasserstoff fortgehende Schwefel im Kupfer nicht wohl anders als in Form von schwefliger Säure vorhanden sein kann. In welcher Art gebunden dieselbe im Kupfer enthalten ist, wird später erörtert werden, hier sei nur erwähnt, dass durch Glühen im Kohlensäurestrome das Gas nur langsam entfernt wird. Die schweflige Säure wird durch den Wasserstoff reducirt und ihr Schwefel vereinigt sich im Augenblicke des Freiwerdens mit überschüssigem Wasserstoff.

Der Verfasser hat bei allen Sauerstoffbestimmungen das entweichende Gas durch Silberlösung oder alkalische Bleilösung geleitet und in dem entstandenen Niederschlage die Menge des Schwefels bestimmt. Ein ganz gleich bleibendes Resultat ward dabei nicht erhalten; oft differirten die Resultate bei demselben Kupfer etwas, vielfach aber auch stimmten sie unter sich und mit der durch Behandlung im Chlorstrome gefundenen Menge überein. Die Abweichungen mögen darin liegen, dass vielleicht bei langsamer Einwirkung des Wasserstoffs ein Theil der schwefligen Säure als solche entweicht, indem der vorhandene Wasserstoff nur zur Reduction des Oxyduls ausreicht; möglicher Weise wird aber auch das schon gebildete Schwefelwasserstoffgas zum Theil von dem glühenden Kupfer wieder zersetzt.

	Gefunden durch Behandlung	
	im Wasserstoffstrome	im Chlorstrome
Schwarzkupfer nach dem Braten von Mansfeld No. I	0,00063 % Schwefel	0,0011 % Schwefel
Uebergaares Kupfer v. Mansfeld No. II	0,0026 „ „	0,0023 „ „
Dicht gepoltes „ „ „ „ III	0,0019 „ „	0,0021 „ „
Zähe gepoltes „ „ „ „ IV	0,0020 „ „	0,0024 „ „
Ueberpoltes „ „ „ „ V	0,0023 „ „	0,00163 „ „

e) Analytische Resultate über die Constitution der Werkkupfer.

Werden die vorstehend beschriebenen Methoden mit grösster Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit durchgeführt, so gibt eine Zusammenstellung ihrer Resultate ein treues Bild von der Constitution des analysirten Kupfers.

Als Beispiele mögen in dieser Beziehung die schon mehrfach erwähnten drei Kupfer von Oker dienen, an denen die Leistungsfähigkeit der Methoden geprüft wurde. Wie die einzelnen in Tabelle II. aufgeführten Zahlenwerthe erhalten wurden, ergibt sich für die meisten aus dem Vorhergehenden ohne weiteres, für andere durch ganz einfache Betrachtungen, die nur angedeutet zu werden brauchen. Ist z. B. der ganze Arsengehalt von Kupfer No I zu 0,130 pCt. gefunden und durch die Behandlung mit neutraler Höllensteinlösung ermittelt, dass 0,0833 pCt. als Arsensäure mit Wismuthoxyd, Bleioxyd und Kupferoxydul verbunden sind, so müssen natürlich 0,130 — 0,0833 = 0,0467 pCt. Arsen im metallischen Zustande vorhanden sein.

Nur in ganz einzelnen Fällen lässt die Untersuchung Zweifel über die Verbindungsform eines Metalles. So wurde z. B. bei dem übergaaren Kupfer No. III nur constatirt, dass ein Theil des Antimons (0,0281 pCt., siehe Tabelle No. I) als in Säuren unlösliches antimonsaures Wismuthoxyd zugegen sei; dagegen blieb es ungewiss, ob der Rest als Metall oder als ein basisches, durch Säuren zersetzbares antimonsaures Kupferoxydul darin vorkomme. Die letztere Annahme wurde acceptirt, weil die Gesammtmenge des gefundenen Sauerstoffs sie rechtfertigte und ausserdem der hohe Gehalt an Kupferoxydul dafür sprach.

Eine sehr erwünschte Controle für die Richtigkeit der benutzten analytischen Methoden und ihrer Resultate liegt darin, dass die Summe des Sauerstoffs der als Säuren und Oxyde im Kupfer gefundenen Verbindungen mit dem ermittelten Gesammtsauerstoffgehalte desselben übereinstimmen muss. Es ist dies der beste Prüfstein, denn jeder Fehler muss sofort zu Differenzen führen. Ganz kleine Abweichungen, wie sie auch bei den angeführten Beispielen vorkommen, müssen natürlich auf Rechnung der unvermeidlichen Ungenauigkeiten gesetzt werden, die allen analytischen Arbeiten anhaften, auch wenn jede einzelne Bestimmung mehrfach und mit der grössten Sorgfalt ausgeführt wird.

Tabelle II.

Zusammensetzung der Kupfer von Oker.

Gefundene Gehalte an fremden Beimengungen ohne Rücksicht auf ihre Verbindungsformen.		Gefundene Gehalte an fremden Beimengungen mit Rücksicht auf ihre Verbindungsformen.	
		Raffinad No. I.	
Cu = 99,325 pCt.	als Metall 99,1774 pCt.		
	« Oxydul 0,1476 «	= 0,1662 pCt. Cu_2O,	darin 0,0186 pCt. Sauerstoff
Ag = 0,072 «	« Metall		
Au = 0,0001 «	« Metall		
As = 0,130 «	« Metall 0,0467 «		
	« Säure 0,0833 «	= 0,1273 « AsO_5,	« 0,0440 « «
	gebunden an BiO_3, PbO, Fe_2O_3 und Cu_2O etc.		
Sb = 0,095 «	« Metall 0,0331 pCt.		
	« Säure 0,0619 «	= 0,0822 « SbO_5,	« 0,0205 « «
Bi = 0,052 «	« Oxyd, theils an SbO_5, theils an AsO_5 geb.	= 0,058 « BiO_3,	« 0,006 « «
Pb = 0,061 «	« « « « SbO_5, « « AsO_5 «	= 0,0650 « PbO,	« 0,0040 « «
Fe = 0,063 «	« « « « SbO_5, « « AsO_5 «	= 0,090 « Fe_2O_3,	« 0,0270 « «
Co = 0,012 «	« Metall 0,0113 pCt.		
	« Oxydul 0,0007 «	= 0,0008 « CoO,	« 0,0001 « «
Ni = 0,064 «	« Metall 0,0631 «		
	« Oxydul 0,0009 «	= 0,0012 « NiO,	« 0,0003 « «
S = 0,001 «	« schweflige Säure	= 0,0020 « SO_2,	« 0,0010 « «
O = 0,1166 «	davon 0,0186 pCt. als Kupferoxdul	Summe	= 0,1215 pCt. Sauerstoff
	« 0,0010 « « schweflige Säure		
S.. = 99,9917 pCt.	« 0,0970 « an fremde Metalle gebunden.		

Tabelle II. (Fortsetzung.)

Zusammensetzung der Kupfer von Oker.

	Gefundene Gehalte an fremden Beimengungen ohne Rücksicht auf ihre Verbindungsformen.		mit Rücksicht auf ihre Verbindungsformen.
	Raffinad No. II.		
Cu = 99,357 pCt.	als Metall 99,0435 pCt.		
	« Oxydul 0,3135 «	= 0,3531 pCt. Cu_2O,	darin 0,0396 pCt. Sauerstoff
Ag = 0,072 «	« Metall		
Au = 0,0001 «	« Metall		
As = 0,104 «	« Säure, geb. an BiO_3, Cu_2O, PbO, Fe_2O_3	= 0,159 « AsO_5,	« 0,0550 « «
Sb = 0,067 «	« Metall 0,0192 pCt.		
	« Säure 0,0478 « gebunden an BiO_3 etc.	= 0,0636 « SbO_5,	« 0,0157 « «
Bi = 0,051 «	« Oxyd, gebunden an AsO_5 und SbO_5	= 0,057 « BiO_3,	« 0,0060 « «
Pb = 0,062 «	« « « « AsO_5 « SbO_5	= 0,066 « PbO,	« 0,0040 « «
Fe = 0,065 «	« « « « AsO_5 « SbO_5	= 0,093 « Fe_2O_3,	« 0,0280 « «
Co = 0,010 «	« Metall 0,0088 pCt.		
	« Oxydul 0,0012 «	= 0,0015 « CoO,	« 0,0003 « «
Ni = 0,079 «	« Metall 0,0781 «		
	« Oxydul 0,0009 «	= 0,0012 « NiO,	« 0,0003 « «
S = 0,001 «	« schweflige Säure	= 0,0020 « SO_2,	« 0,0010 « «
O = 0,1574 «	davon 0,0396 pCt. als Kupferoxydul		Summe = 0,1499 pCt. Sauerstoff
	« 0,0010 « « schweflige Säure		
Se. = 100,0255 pCt.	« 0,1174 « an fremde Metalle gebunden.		

Tabelle II. (Fortsetzung.)

Zusammensetzung der Kupfer von Oker.

Gefundene Gehalte an fremden Beimengungen ohne Rücksicht auf ihre Verbindungsformen.		Gefundene Gehalte an fremden Beimengungen mit Rücksicht auf ihre Verbindungsformen.			
Uebergaares Kupfer No. III.					
Cu = 98,8060 pCt.	als Metall 93,5605 pCt.				
	« Oxydul 5,2455 «	= 5,9081 pCt.	Cu_2O,	darin 0,6626	pCt. O.
Ag = 0,0690 «	« Metall				
Au = 0,0001 «	« Metall				
As = 0,1020 «	« Säure, gebunden an BiO_3, PbO, Cu_2O etc.	= 0,156 «	AsO_5,	« 0,0540	« «
Sb = 0,0640 «	« Säure, « « Cu_2O etc. und zum kleineren Theile (0,028) an BiO_3	= 0,085 «	SbO_5,	« 0,0210	« «
Bi = 0,0480 «	« Oxyd, gebunden an AsO_5 und SbO_5	= 0,053 «	BiO_3,	« 0,0050	« «
Pb = 0,035 «	« « « « AsO_5 « SbO_5	= 0,037 «	PbO,	« 0,0020	« «
Fe = 0,056 «	« « « « AsO_5 « SbO_5	= 0,080 «	Fe_2O_3,	« 0,0240	« «
Co = 0,007 «	Ermittelung der Verbindungsform verunglückt				
Ni = 0,064 «					
S = 0,002 «	als schweflige Säure	= 0,004 «	SO_2,	« 0,0020	« «
O = 0,806 «	davon 0,6626 pCt. als Kupferoxydul		Summe	= 0,7706	pCt. O.
	« 0,0020 « « schweflige Säure				
Se. = 100,0591 pCt.	« 0,1414 « an fremde Metalle gebunden.				

Tabelle No. II. ist in mehrfacher Beziehung sehr lehrreich. Sie zeigt, dass die Constitution des hammergaaren Kupfers eine ganz andere ist, als man gemeint hat. Die fremden Metalle sind, mit Ausnahme des Silbers, Kobalts und Nickels, darin nicht, oder nur zum kleinsten Theile in regulinischer Form enthalten, sondern als saure und basische Oxyde, welche sich wiederum zu Salzen vereinigt haben. Antimon- und arsensaures Wismuthoxyd, Bleioxyd u. s. w. lösen sich im geschmolzenen Kupfer in der nämlichen Weise auf, wie das Kupferoxydul, und bilden nach dem Erkalten eine homogene Legirung. Kupfer, welche jene Metalle überhaupt enthalten, können sogar nur solange im Zustande der Hammergaare beharren, als jene Verbindungsform erhalten bleibt. Aendert sich dieselbe, so nehmen sie ganz andere Eigenschaften an.

Ein mehr oder weniger grosser, oft aber sehr beträchtlicher Theil des Sauerstoffs ist an die fremden Metalle gebunden und nur der Rest kommt auf Rechnung von Kupferoxydul. In den hammergaaren Kupfern von Oker z. B. fand sich etwa nur $^1/_5$ des Sauerstoffs als Oxydul. Aus der Unkenntniss dieser Verhältnisse erklärt sich die frühere Meinung, dass ein Kupfer um so mehr Oxydul enthalten müsse, je unreiner es sei, wenn die schädliche Wirkung der fremden Metalle compensirt werden solle. Nicht ein Mehrgehalt an Oxydul ist erforderlich, sondern ein Mehrgehalt an Sauerstoff, weil ein grösseres Quantum der in Salzform vorhandenen fremden Metalle offenbar mehr Sauerstoff bindet, als ein kleineres Quantum bei reineren Kupfern. Kupferoxydul kommt im hammergaaren Kupfer überhaupt in weit geringerer Menge vor, als man früher meinte. Die unreinen hammergaaren Kupfer von Oker enthielten 0,16 bis 0,35 pCt., das weit reinere Mansfelder Guss-Raffinad 0,67 pCt. Kupferoxydul. Aehnliche Resultate lassen sich aus weiteren Untersuchungen erwarten, denn auch Abel fand nur 0,25 bis 3,5 pCt. Oxydul in den Gaarkupfern, trotzdem sein Verfahren zur Bestimmung jener Beimengung aus den früher angeführten Gründen zu hohe Resultate lieferte. Die älteren Angaben endlich sind gar nicht zu gebrauchen.

Dieser geringe Gehalt an Oxydul spielt nichtsdestoweniger eine grosse Rolle, wenn auch in ganz anderem Sinne, als Karsten meinte. Er ist für den hammergaaren Zustand im Grossen dargestellter Raffinadkupfer ganz unentbehrlich und steht in einer wichtigen Beziehung zu der mehr oder weniger dichten Beschaffenheit des Kupfers.

Der in sauerstoffhaltigen Kupfern nachgewiesene Schwefel kommt darin nicht als Kupfersulfür vor, sondern als schweflige Säure, welche

im unoxydirten Zustande vorhanden sein konnten, ergaben sich folgende Resultate:

1 Gramm Cu gebrauchte	. 103,8	CC. Chamaleon,
1 « « «	. 103,4	« «
im Mittel	. 103,6	CC. Chamäleon.

Diese repräsentirten 1,7033 Gramm Eisen, da 100 CC. der Chamäleonlösung 1,64418 Gramm Eisen darstellten. Der electrolytisch gefundene Kupfergehalt betrug 98,806 pCt. Es war also A = 98,806; B = 170,33, folglich x = 2 . 98,806 — 1,1297 . 170,33

x = 5,191 pCt., mithin das Kupferoxydul = 5,847 pCt., darin 0,656 pCt. Sauerstoff. Diese Zahl stimmt mit dem Gehalte 0,66 pCt., welcher sich beim Behandeln des Kupfers mit Höllensteinlösung ergab, sehr gut überein. Dessen ungeachtet ist das Verfahren aus dem oben angeführten Grunde keiner allgemeinen Anwendung fähig, ausserdem auch umständlicher, als das mit Silberlösung, welches ja doch zur Ermittelung der Verbindungsform des Arsens etc. ausgeführt werden muss.

d) Bestimmung des Schwefels und seiner Verbindungsform.

Ob Schwefel im hammergaaren Kupfer vorkommt, ist eine Frage, die eine verschiedene Beantwortung erfahren hat. Während Karsten*) sie verneint, wird sie von Dick**) und Abel***) bejaht. Ihre Entscheidung bietet ganz besonderes Interesse wegen des Zusammenhanges, in dem der Schwefelgehalt des Kupfers zu den Erscheinungen des Sprühens †) und Steigens ††) steht.

Da es sich in den meisten Fällen nur um sehr kleine Mengen von Schwefel handelt, so muss das analytische Verfahren zur Ermittelung desselben die Anwendung grösserer Mengen Probegut gestatten. Der Verfasser benutzte zwei Methoden:

1) Erhitzen des Kupfers im trockenen Chlorstrome,
2) Lösen des Kupfers in einem Gemische von Salpetersäure und chlorsaurem Kali,

und Bestimmung der in beiden Fällen gebildeten Schwefelsäure.

*) Karsten, System der Metallurgie, 1832, Bd. 5, S. 243.
**) Berg- und hüttenmännische Zeitung, 1856, S. 328.
***) Polytechnisches Centralblatt, 1864, S. 904.
†) Bergwerksfreund, Bd. 14, Jahrgang 1851, S. 701.
††) Stetefeldt, Wagner's Jahresbericht 9, 161.

Zu 1. Gerade für das Kupfer eignet sich die Bestimmung des Schwefelgehaltes durch Behandeln mit trockenem Chlorgas und Auffangen der übergehenden flüchtigen Producte in den bekannten Vorlagen ganz vorzüglich. Man sättigt das Wasser der letzteren zunächst mit Chlorgas und schaltet dann eine böhmische Glasröhre ein, welche das abgewogene Kupfer enthält. Sobald dies schwach erwärmt wird, beginnt eine lebhafte Einwirkung des Chlors, durch welche das Kupfer ins Glühen geräth. Geschmolzenes Chlorür fliesst ab und sammelt sich in dem knieförmig gebogenen Theile der Röhre, während das Kupfer stets der erneuten Einwirkung des Chlors blossgelegt bleibt. Während dieser Zeit geht selbst bei sehr lebhaftem Gasstrome keine Blase durch die Vorlagen hindurch, so vollständig wird das Chlor absorbirt, ja es würde ein Zurücksteigen ihres Inhalts stattfinden, wenn man nicht das eingefüllte Wasser knapp genug bemessen hätte, um dies unmöglich zu machen. Sobald nur noch wenig Kupfer übrig ist, erwärmt man die Röhre wieder und mässigt zugleich den Gasstrom, damit durch ihn nicht nach dem gänzlichen Verschwinden des Kupfers Chlorschwefel fortgeführt wird. Der Vorsicht wegen benutzt man zweckmässig stets zwei Vorlagen. Ihr Inhalt wird in ein Becherglas gespült, das überschüssige Chlor weggekocht und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Nach 24 Stunden wird filtrirt, der schwefelsaure Baryt geglüht, mit Wasser und etwas Salzsäure ausgekocht, nach 24 Stunden wieder filtrirt, geglüht und gewogen.

Obwohl die Zuverlässigkeit dieser Methode keiner besonderen Prüfung weiter bedurft hätte, ergab sich eine solche doch von selbst dadurch, dass synthetisch dargestellte Legirungen von chemisch reinem Kupfer und Kupfersulfür auf ihren Gehalt an Schwefel untersucht werden mussten, weil kleine, aber unvermeidliche Verluste bei der Herstellung die aufgenommene Schwefelmenge nur innerhalb gewisser Grenzen genau vorhersagen liessen. Mit diesen Werthen zeigten die analytischen Resultate genügende Uebereinstimmung. Folgendes sind die Resultate:

A. Synthetisch dargestellte Legirungen.

Legirung I musste enthalten zwischen 0,0552 und 0,0595 pCt. Schwefel. Es gaben:

2,708 Gramm 0,0113 Gramm schwefelsauren Baryt = 0,0015519 Gramm Schwefel = 0,057 pCt. Schwefel.

an das Kupfer in der nämlichen Weise gebunden ist, wie Wasserstoff und Kohlenoxyd im Roheisen an dieses. Der Gehalt des hammergaren Kupfers an condensirter schwefliger Säure, wenn man diesen Ausdruck gebrauchen darf, scheint 0,002 bis 0,004 pCt. nicht zu übersteigen.

Tabelle No. III (p. 232 u. 233) enthält die Analysen einer Reihe von Mansfelder Kupfern, die Herr Geh. Bergrath Leuschner die Güte hatte, auf des Verfassers Wunsch anfertigen zu lassen. Sie stammen von der nämlichen Charge und zeigen die Constitution der verschiedenen Producte während der einzelnen Phasen des Raffinirprocesses.

Wegen der sehr kleinen Mengen der fremden Metalle ist deren Verbindungsform nicht untersucht, nur für das Nickel festgestellt, dass es im dicht- und zähegepolten Kupfer als Metall vorkommt. Dieser Umstand bestätigt die längst bekannte Erfahrung, dass dieses Metall nur sehr schwierig beim Raffiniren beseitigt werden kann. Es oxydirt sich schwieriger als das Kupfer und entgeht daher der Verschlackung. In der That ist der Gehalt von 0,28 pCt. Nickel im Schwarzkupfer nur auf 0,21 pCt. im Raffinad gesunken.

Arsen und Antimon sind, wie sich aus Analogie erschliessen lässt, wohl jedenfalls in Form von arsen- und antimonsauren Salzen in den untersuchten Kupfern vorhanden. Bei den verschwindend kleinen Mengen derselben hat ihre Verbindungsform keinen Einfluss auf die Eigenschaften der Kupfer.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Schwefelmolybdänsaures Ammoniak als Reagens auf organische Verbindungen. J. H. Buckingham*) macht darauf aufmerksam, dass ausser der brillanten Färbung, welche schwefelmolybdänsaures Ammoniak mit Morphin hervorbringt, dasselbe auch mit andern organischen Verbindungen charakteristische Reactionen gibt. Es ist dabei aber wohl

*) Polytechn. Notizblatt, 1874 pag. 77.

zu beachten, dass wenn man die Probeflüssigkeit mit den Verbindungen eine Zeit lang stehen lässt, stets Blaufärbung, mehr oder weniger dunkel, nach der jedesmaligen Stärke der Lösung eintritt, durch Oxydation der molybdänsauren Salze, die an der Luft von selbst erfolgt, durch organische Materien aber beschleunigt wird. Das Reagens stellt man dar durch Mischen von 8 Gran molybdänsaurem Ammon mit 2 Drachmen chemisch reiner Schwefelsäure und Erwärmen der milchigen Mischung bis zum Klarwerden. Zum Gebrauch muss sie stets in kleiner Menge frisch bereitet werden. Das Reagens gibt:

1. Keine Färbung, jedoch spätere Veränderung der Lösung in Hellblau mit: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Asparagin, Strychnin, Atropin und Caffein.

2. Charakteristische Färbung, welche mit Ausnahme von Meconin in Dunkelblau übergeht, mit Santonin Hellpurpurroth; Menispermin Hellgelb; Solanin Gelb; Veratrin Gelbgrün, durch Dunkelbraun in Dunkelblau übergehend; Meconin Hellgrün, in Hellblau übergehend; Narcotin Gelbgrün; Codein Grün; Phloridzin Dunkelblau (permanent); Salicin Purpurroth, durch Blau und Braunroth in Dunkelblau übergehend; Morphin Dunkelroth, durch Purpurroth in Dunkelblau übergehend; Digitalin Carmoisin, später Purpurroth, in Dunkelblau übergehend; Brucin Ziegelroth; Aconitin Hellgelbbraun, durch Purpurroth in Dunkelblau übergehend; Piperin Braunroth; Berberin Purpurroth; Cubebin Carmoisin. Verf. hebt schliesslich hervor, dass die Reaction zur Unterscheidung von Strychnin und Brucin, sowie zur Erkennung von Salicin und Phloridzin in Chinin brauchbar ist.

Verhalten des Kupferoxydammoniaks zu Alkaloiden, speciell zu Morphin. Kocht man nach den Untersuchungen von G. Nadler*) eine alkalische Kupferoxydammonlösung mit Morphin, so verliert dieselbe ihre lebhaft brillante blaue Farbe und wird deutlich grünblau. Beim Stehen der Mischung tritt dieser Farbenwechsel noch deutlicher hervor. Es lässt sich auf diese Weise 1 Mgrm. Morphin in 1000facher Verdünnung noch unzweifelhaft nachweisen, nur ist dabei auf eine wasserhelle Lösung zu achten, die vor dem Kupferoxydammonzusatz stark alkalisch gemacht werden muss. Der Zusatz der Kupferlösung geschieht tropfenweise, bis eine lichtblaue Farbe eintritt. Ein ein- bis zweimaliges Aufkochen genügt vollständig und darf bei der richtig ausgeführten Reaction

*) Archiv der Pharm. **202**, 553.

eine Abscheidung von schwarzbraunem Kupferoxyd nicht stattfinden. Ist Morphin allein zugegen, so muss die Flüssigkeit nach dem Kochen klar bleiben. — Cinchonin; Chinin, Narcotin, Codein, Narcein, Strychnin, Veratrin, Atropin und Aconitin beeinträchtigen die Morphiumreaction nicht, sie geben theilweise zwar Fällungen, doch ist ein gleichzeitiger Morphiumgehalt stets an der grünblau gefärbten Flüssigkeit zu erkennen.

Eine weitere Reaction auf Morphin begründet G. Nadler*) auf das Verhalten des Sulfomorphids, welches leicht entsteht, sobald man Morphin mit einer Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser bis auf 150° C. erhitzt. Wird das Sulfomorphid mit Ammon gefällt, so färbt sich die Basis rasch röthlichbraun und Chloroform löst dieselbe mit schön rosarother Farbe auf. Nachdem man also im Stande ist, nach dem oben angegebenen Verfahren selbst die kleinste Menge von Morphin in Sulfomorphid überzuführen, so kann man auf dessen Verhalten zu Ammon und Chloroform eine leicht ausführbare, rasche und sichere Reaction auf Morphin und Codëin gründen. Zu diesem Zwecke kocht man eine Spur Morphin mit einigen Tropfen obiger Schwefelsäuremischung in einem Reagircylinder, kühlt ab, übersättigt mit Ammon, kühlt wieder ab und schüttelt mit Chloroform. Das Chloroform färbt sich bei Gegenwart von 1 Milligrm. Morphin intensiv rosaroth, bei $^1/_4$ Milligrm. verschwindet die Reaction, tritt aber nach einigem Stehen der Mischung noch deutlich und unzweifelhaft auf.

Ein weiteres Reagens auf Morphin gibt Grove**) an: Man übergiesst die zu prüfende Substanz mit sechs Tropfen conc. Schwefelsäure, erwärmt die Mischung gelinde und setzt dann ein kleines Körnchen Kalihyperchlorat, welches frei von Kalichlorat ist, hinzu. Bei Gegenwart von Morphin färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun.

Absolut dieselbe Reaction auf Morphin mit Kalihyperchlorat und Schwefelsäure beschreibt L. Siebold.***) Auch hier wird mit Nachdruck darauf aufmerksam gemacht, dass das überchlorsaure Kali zu genanntem Zweck absolut frei von chlorsaurem sein muss, wovon man sich leicht durch Erwärmen mit etwas Salzsäure überzeugen kann.

Reactionen auf Kreosot und Phenol. Man erwärme nach F. A. Flückiger†) die zu prüfende Flüssigkeit mit ungefähr $^1/_4$ Volum Am-

*) Pharm. Centralhalle 1873, pag. 346.
**) Zeitschrift des österr. Apotheker-Vereins 1874, pag. 120.
***) Americ. Journ. of Pharm. **45**, 514.
†) Archiv der Pharm. **203**, 30.

mon und gebe sie in eine grosse Porzellanschale, so dass dieselbe möglichst reichlich befeuchtet wird. Alsdann giesse man die Flüssigkeit wieder aus der Schale und neige über die letztere ein Gefäss mit Brom, so dass die herabfallenden Bromdämpfe sich in der Schale mit den von ihren Wänden herabfliessenden Tropfen mischen. Hat man reines Phenol, so entstehen an den Berührungsstellen schöne rein blaue Zonen, während Kreosot entweder braune Produkte oder doch nur schmutzig grüne Färbungen zeigt. Mehr als $^1/_{40}$ des Phenols im Kreosot mag wohl noch erkannt werden, bei geringeren Mengen hört aber auch die Sicherheit auf. Diese Reaction auf Phenol ist noch in einer Verdünnung von 20,000 deutlich zu erkennen, wenn die Flüssigkeit in der Schale einige Centimeter mächtig ist. Brom darf man nicht zutropfen, sondern nur Dämpfe auf die Flüssigkeit fallen lassen. Ein grosser Ueberschuss von Brom erzeugt eine grüne Missfarbe.

Flückiger hat auch die Reaction auf Phenol von Plugge*) geprüft. Selbst bei einer Verdünnung von 200,000 nimmt dasselbe eine rothe Farbe an, wenn es mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erwärmt wird, sofern eine Spur salpetriger Säure zugegen ist. Kreosot verhält sich nicht wesentlich verschieden.

Eine weitere Reaction auf Carbolsäure beschreibt Ch. Rice.**) Man gibt in ein Reagensglas circa 10 Gramm Kalichlorat, übergiesst dieses etwa einen Zoll hoch mit conc. Salzsäure und lässt die Gasentwickelung circa eine Minute lang gehen. Darauf verdünnt man mit $1^1/_2$ Volum Wasser und vertreibt die im oberen Theile der Röhre befindlichen Gase durch Ausblasen mit einem gebogenen Glasrohr. Es ist diese Vorsicht nicht zu versäumen, da beim nachherigen Zusammenkommen mit Ammoniak oft kleine Explosionen entstehen. Jetzt überschichtet man die Flüssigkeit vorsichtig mit Ammon, entfernt die Salmiaknebel durch Ausblasen und lässt darauf von der zu untersuchenden Flüssigkeit einige Tropfen am Rande des Glases heruntergleiten. Ist Carbolsäure zugegen, so wird an der Grenzschichte der beiden Flüssigkeiten eine dunkelbraune Farbe erscheinen, die bald durch alle Schattirungen von rothbraun, blutroth, rosaroth etc. geht, je nach der Quantität der vorhandenen Carbolsäure. Durch genannte Reaction lässt sich die Carbolsäure noch in 1200facher Verdünnung entdecken. Dieselbe Reaction gibt aber

*) Diese Zeitschrift 1872, pag. 173.
) Americ. Journ. of Pharmac. **45, 98.

auch Kreosot, während es dem Verfasser nicht gelang, sie durch irgend eine andere Substanz hervorzurufen.

Nach E. Pollacci*) zeigen die Reactionen auf Phenol in wässeriger Lösung folgende Empfindlichkeitsgrenzen:

Blaufärbung mit Ammon und Chlorkalk	$^1/_{3000}$
Violette Färbung mit Eisenchlorid	$^1/_{2000}$
Gelbfärbung mit heisser Salpetersäure	$^1/_{6000}$
Gelbliche Färbung mit Bromwasser	$^1/_{15500}$
Braune Färbung mit Schwefel und Kaliumchromat . . .	$^1/_{3000}$.

Ueber die Verbindung der Eiweisskörper mit Kupferoxyd. Ueber diesen Gegenstand liegen Untersuchungen von H. Ritthausen und R. Pott**) vor, die zu folgenden Resultaten führten:

1. Die in Wasser, in saurem oder alkalischem Wasser gelösten Eiweisskörper (Albumin vorläufig ausgenommen) werden durch Cu - Salze bei möglichst vollständiger Neutralisation der Flüssigkeit nach der Fällung unverändert und zumeist auch vollständig ausgefällt.

2. Es entstehen hierbei Verbindungen dieser Körper mit CuO ohne dass eine Substitution des letzteren für Wasser oder Ammoniak etc. stattfindet.

3. Die Verbindungen lösen sich bei niedriger Temperatur in verdünnter Kalilauge ohne Zersetzung mit blauvioletter Farbe auf und werden dann von Säuren, bis zur Neutralität hinzugefügt, unverändert wieder gefällt.

4. Die Menge des CuO, welche ein Eiweisskörper bis zur Bildung noch vollständig löslicher Verbindungen aufzunehmen vermag, ist eine bestimmt begränzte, über die hinaus beim Auflösen Kupferoxydhydrat als Rückstand verbleibt.

5. Es ist aber die Menge des CuO zur Bildung solcher Substanzen bei den verschiedenen Eiweisskörpern wesentlich verschieden und darf wohl angenommen werden, dass dies mit der verschiedenen Zusammensetzung dieser Körper in näherem Zusammenhange steht.

6. Da die Verbindungen sich ohne Schwierigkeit sammeln und in trockne, zur Analyse und zur Wägung bequeme Form überführen lassen, so können derartige Fällungen selbst aus unreine Eiweisskörper halten-

*) Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft 7, 360.
**) Journ. für prakt. Chemie 7, 361.

den Flüssigkeiten zu quantitativer Bestimmung von solchen Körpern benutzt werden. Aus dem N-Gehalt der Fällungen berechnet sich in bekannter Weise die Menge der Proteïn-Substanz. Unter Umständen würde das Verhalten des CuO zu gelösten Eiweisssubstanzen auch einfach dazu dienen können, diese aus Flüssigkeiten möglichst vollständig abzuscheiden.

Ueber den in den Blättern des Weinstocks enthaltenen Zucker. Bei seinen früheren Untersuchungen fand A. Petit,*) dass die Blätter des Weinstocks 20—30 Grm. Traubenzucker im Kilogramm und ausserdem eine zwischen 13 und 16 Grm. variirende Menge Säure enthalten, wovon etwa $^1/_3$ aus Weinsäure besteht, während die übrigen $^2/_3$ in der Form von Weinstein vorhanden sind. Der Zucker der Weintrauben besteht ganz und gar aus Invertzucker, frei von Traubenzucker. Buignet hat das Rotationsvermögen desselben gleich — 26° bestimmt.

Eine Untersuchung der Blätter hat nun weiter gezeigt, dass ausser Invertzucker auch sehr bedeutende Mengen nicht reducirenden Zuckers darin vorkommen. Die Prüfung mit Fehling'scher Lösung vor und nach der Inversion durch Säuren, sowie die optischen Bestimmungen haben ergeben, dass der nicht reducirende Zucker Rohrzucker ist. Nach der Einwirkung von Säuren beträgt das Rotationsvermögen fast genau — 26°. Die untersuchten Lösungen wurden durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle, welche auch das in den Blättern enthaltene Tannin rasch absorbirt, vollkommen klar und farblos erhalten. Bei einem Versuche wurden in einem Kilo Blätter 9,20 Grm. Rohrzucker und 26,55 Grm. Glycose gefunden. Ein zweiter Versuch, welcher möglichst rasch vollendet wurde, um die Transformation des Rohrzuckers in Glycose zu verhüten, ergab in 1 Kilo Blätter 15,80 Grm. Rohrzucker und 17,49 Grm. Glycose.

Auch die Blätter des Kirsch- und Pfirsichbaums enthalten ein Gemenge von Rohrzucker und Glycose. 1 Kilo der letzteren ergab 33 Grm. Rohrzucker und 12 Grm. Glycose. Nach meinen bisherigen Erfahrungen über denselben Gegenstand bedürfen diese enormen Mengen von Zucker in 1 Kilo Blätter noch sehr der Bestätigung.

Künstliche Darstellung von krystallisirtem Kalkoxalat. Vesque**) hat durch sehr langsames Zusammenbringen (durch Diffusion oder Capil-

*) Pharm. Centralhalle 1874, pag. 10.

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1874, pag. 125.

Tabelle II. (Fortsetzung.)

Zusammensetzung der Kupfer von Oker.

Gefundene Gehalte an fremden Beimengungen ohne — mit Rücksicht auf ihre Verbindungsformen.

Uebergaares Kupfer No. III.

Element	ohne	Verbindungsform	mit		darin O
Cu	= 98,8060 pCt.	als Metall 93,5605 pCt.			
		« Oxydul 5,2455 «	= 5,9081 pCt.	Cu_2O,	darin 0,6626 pCt. O.
Ag	= 0,0690 «	« Metall			
Au	= 0,0001 «	« Metall			
As	= 0,1020 «	« Säure, gebunden an BiO_3, PbO, Cu_2O etc.	= 0,156 «	AsO_5,	« 0,0540 « «
Sb	= 0,0640 «	« Säure, « « Cu_2O etc. und zum kleineren Theile (0,028) an BiO_3	= 0,085 «	SbO_5,	« 0,0210 « «
Bi	= 0,0480 «	« Oxyd, gebunden an AsO_5 und SbO_5	= 0,053 «	BiO_3,	« 0,0050 « «
Pb	= 0,035 «	« « « « AsO_5 « SbO_5	= 0,037 «	PbO,	« 0,0020 « «
Fe	= 0,056 «	« « « « AsO_5 « SbO_5	= 0,080 «	Fe_2O_3,	« 0,0240 « «
Co	= 0,007 «	Ermittelung der Verbindungsform verunglückt			
Ni	= 0,064 «				
S	= 0,002 «	als schweflige Säure	= 0,004 «	SO_2,	« 0,0020 « «
O	= 0,806 «	davon 0,6626 pCt. als Kupferoxydul		Summe	= 0,7706 pCt. O.
		« 0,0020 « « schweflige Säure			
		« 0,1414 « an fremde Metalle gebunden.			
Se.	= 100,0591 pCt.				

Tabelle No. II. ist in mehrfacher Beziehung sehr lehrreich. Sie zeigt, dass die Constitution des hammergaaren Kupfers eine ganz andere ist, als man gemeint hat. Die fremden Metalle sind, mit Ausnahme des Silbers, Kobalts und Nickels, darin nicht, oder nur zum kleinsten Theile in regulinischer Form enthalten, sondern als saure und basische Oxyde, welche sich wiederum zu Salzen vereinigt haben. Antimon- und arsensaures Wismuthoxyd, Bleioxyd u. s. w. lösen sich im geschmolzenen Kupfer in der nämlichen Weise auf, wie das Kupferoxydul, und bilden nach dem Erkalten eine homogene Legirung. Kupfer, welche jene Metalle überhaupt enthalten, können sogar nur solange im Zustande der Hammergaare beharren, als jene Verbindungsform erhalten bleibt. Aendert sich dieselbe, so nehmen sie ganz andere Eigenschaften an.

Ein mehr oder weniger grosser, oft aber sehr beträchtlicher Theil des Sauerstoffs ist an die fremden Metalle gebunden und nur der Rest kommt auf Rechnnng von Kupferoxydul. In den hammergaaren Kupfern von Oker z. B. fand sich etwa nur $^1/_5$ des Sauerstoffs als Oxydul. Aus der Unkenntniss dieser Verhältnisse erklärt sich die frühere Meinung, dass ein Kupfer um so mehr Oxydul enthalten müsse, je unreiner es sei, wenn die schädliche Wirkung der fremden Metalle compensirt werden solle. Nicht ein Mehrgehalt an Oxydul ist erforderlich, sondern ein Mehrgehalt an Sauerstoff, weil ein grösseres Quantum der in Salzform vorhandenen fremden Metalle offenbar mehr Sauerstoff bindet, als ein kleineres Quantum bei reineren Kupfern. Kupferoxydul kommt im hammergaaren Kupfer überhaupt in weit geringerer Menge vor, als man früher meinte. Die unreinen hammergaaren Kupfer von Oker enthielten 0,16 bis 0,35 pCt., das weit reinere Mansfelder Guss-Raffinad 0,67 pCt. Kupferoxydul. Aehnliche Resultate lassen sich aus weiteren Untersuchungen erwarten, denn auch Abel fand nur 0,25 bis 3,5 pCt. Oxydul in den Gaarkupfern, trotzdem sein Verfahren zur Bestimmung jener Beimengung aus den früher angeführten Gründen zu hohe Resultate lieferte. Die älteren Angaben endlich sind gar nicht zu gebrauchen.

Dieser geringe Gehalt an Oxydul spielt nichtsdestoweniger eine grosse Rolle, wenn auch in ganz anderem Sinne, als Karsten meinte. Er ist für den hammergaaren Zustand im Grossen dargestellter Raffinadkupfer ganz unentbehrlich und steht in einer wichtigen Beziehung zu der mehr oder weniger dichten Beschaffenheit des Kupfers.

Der in sauerstoffhaltigen Kupfern nachgewiesene Schwefel kommt darin nicht als Kupfersulfür vor, sondern als schweflige Säure, welche

Tabelle III.

Zusammenstellung der bei Analysen von Mansfelder

Kupferproben von der Saigerhütte bei Hettstedt, 31. Januar 1872.	In 2 Stücken abgewogenes Probequantum	Darin gefundene — Kupfer: Elektrolytisch gefällt	$Cu_2S = Cu$		Cu in Sa.	Procente	Silber: $AgCl = Ag$		Procente	Blei: $PbOSO_3 = Pb$		Procente
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.		Grm.	Grm.		Grm.	Grm.	
I. Schwarzkupfer nach dem Braten, gefallen beim Verschmelzen entsilberter Rückstände im Flammofen	54,5612	53,9377	0,0952	0,0760	54,0137	98,9966	0,0320	0,02408	0,0441	0,1162	0,08075	0,1[illegible]
II. Uebergaares Raffinad, nach 9 stündigem Einschmelzen und 4 stündigem Oxydiren	56,5616	55,8972	0,0564	0,0450	55,9422	98,9049	0,0216	0,01628	0,0287	0,0172	0,01175	0,0[illegible]
III. Dicht gepoltes Raffinad, nach 1½ stündigem Dichtpolen	58,0537	57,6757	0,1245	0,0994	57,7751	99,5200	0,0216	0,01626	0,0280	0,0197	0,01346	0,0[illegible]
IV. Zähes Raffinad, nach 1 stündigem Zähepolen	51,5165	51,2325	0,1057	0,0844	51,3169	99,6125	0,0200	0,0150	0,0292	0,0151	0,0103	0,0[illegible]
V. Ueberpoltes Raffinad, 10 Minuten lang überpolt	53,5749	53,3169	0,0941	0,0751	53,3920	99,6584	0,0221	0,0166	0,03[illegible]0	0,0160	0,0109	0,0[illegible]

Tabelle III.

Kupferproben erhaltenen Zahlenwerthe.

Mengen an												
Arsen			Antimon			Nickel		Eisen				
2MgO, AmO, AsO_5 + 1 aq	AsO_5 = As	Procente	SbO_4 = Sb		Procente	Elektrolytisch gefällt	Procente	titrirt	Procente	Sauerstoff	Schwefel	Summe
Grm.	Grm.		Grm.	Grm.		Grm.		Grm.		Proc.	Proc.	Proc.
0,0562	0,0222	0,0407	0,0075	0,0069	0,0011	0,1549	0,2839	0,00253	0,0046	0,442	0,0011	99,9621
0,0620	0,01268	0,0223	0,0042	0,0033	0,0059	0,1214	0,220	0,0016	0,0029	0,7464	0,0066	99,9627
0,0335	0,0132	0,0228	0,0023	0,0018	0,0031	0,1244	0,2142	0,0028	0,0039	0,1546	0,0021	99,9719
0,0225	0,0089	0,0172	0,0015	0,00118	0,0023	0,1038	0,2112	0,0020	0,0039	0,0752	0,0024	99,9789
0,0242	0,00955	0,0178	0,0027	0,0021	0,0040	0,1137	0,2103	0,00166	0,0031	0,0460	0,0016	99,9926

an das Kupfer in der nämlichen Weise gebunden ist, wie Wasserstoff und Kohlenoxyd im Roheisen an dieses. Der Gehalt des hammergaren Kupfers an condensirter schwefliger Säure, wenn man diesen Ausdruck gebrauchen darf, scheint 0,002 bis 0,004 pCt. nicht zu übersteigen.

Tabelle No. III (p. 232 u. 233) enthält die Analysen einer Reihe von Mansfelder Kupfern, die Herr Geh. Bergrath Leuschner die Güte hatte, auf des Verfassers Wunsch anfertigen zu lassen. Sie stammen von der nämlichen Charge und zeigen die Constitution der verschiedenen Producte während der einzelnen Phasen des Raffinirprocesses.

Wegen der sehr kleinen Mengen der fremden Metalle ist deren Verbindungsform nicht untersucht, nur für das Nickel festgestellt, dass es im dicht- und zähegepolten Kupfer als Metall vorkommt. Dieser Umstand bestätigt die längst bekannte Erfahrung, dass dieses Metall nur sehr schwierig beim Raffiniren beseitigt werden kann. Es oxydirt sich schwieriger als das Kupfer und entgeht daher der Verschlackung. In der That ist der Gehalt von 0,28 pCt. Nickel im Schwarzkupfer nur auf 0,21 pCt. im Raffinad gesunken.

Arsen und Antimon sind, wie sich aus Analogie erschliessen lässt, wohl jedenfalls in Form von arsen- und antimonsauren Salzen in den untersuchten Kupfern vorhanden. Bei den verschwindend kleinen Mengen derselben hat ihre Verbindungsform keinen Einfluss auf die Eigenschaften der Kupfer.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Schwefelmolybdänsaures Ammoniak als Reagens auf organische Verbindungen. J. H. Buckingham*) macht darauf aufmerksam, dass ausser der brillanten Färbung, welche schwefelmolybdänsaures Ammoniak mit Morphin hervorbringt, dasselbe auch mit andern organischen Verbindungen charakteristische Reactionen gibt. Es ist dabei aber wohl

*) Polytechn. Notizblatt, 1874 pag. 77.

zu beachten, dass wenn man die Probeflüssigkeit mit den Verbindungen eine Zeit lang stehen lässt, stets Blaufärbung, mehr oder weniger dunkel, nach der jedesmaligen Stärke der Lösung eintritt, durch Oxydation der molybdänsauren Salze, die an der Luft von selbst erfolgt, durch organische Materien aber beschleunigt wird. Das Reagens stellt man dar durch Mischen von 8 Gran molybdänsaurem Ammon mit 2 Drachmen chemisch reiner Schwefelsäure und Erwärmen der milchigen Mischung bis zum Klarwerden. Zum Gebrauch muss sie stets in kleiner Menge frisch bereitet werden. Das Reagens gibt:

1. Keine Färbung, jedoch spätere Veränderung der Lösung in Hellblau mit: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Asparagin, Strychnin, Atropin und Caffein.

2. Charakteristische Färbung, welche mit Ausnahme von Meconin in Dunkelblau übergeht, mit Santonin Hellpurpurroth; Menispermin Hellgelb; Solanin Gelb; Veratrin Gelbgrün, durch Dunkelbraun in Dunkelblau übergehend; Meconin Hellgrün, in Hellblau übergehend; Narcotin Gelbgrün; Codein Grün; Phloridzin Dunkelblau (permanent); Salicin Purpurroth, durch Blau und Braunroth in Dunkelblau übergehend; Morphin Dunkelroth, durch Purpurroth in Dunkelblau übergehend; Digitalin Carmoisin, später Purpurroth, in Dunkelblau übergehend; Brucin Ziegelroth; Aconitin Hellgelbbraun, durch Purpurroth in Dunkelblau übergehend; Piperin Braunroth; Berberin Purpurroth; Cubebin Carmoisin. Verf. hebt schliesslich hervor, dass die Reaction zur Unterscheidung von Strychnin und Brucin, sowie zur Erkennung von Salicin und Phloridzin in Chinin brauchbar ist.

Verhalten des Kupferoxydammoniaks zu Alkaloiden, speciell zu Morphin. Kocht man nach den Untersuchungen von G. Nadler*) eine alkalische Kupferoxydammonlösung mit Morphin, so verliert dieselbe ihre lebhaft brillante blaue Farbe und wird deutlich grünblau. Beim Stehen der Mischung tritt dieser Farbenwechsel noch deutlicher hervor. Es lässt sich auf diese Weise 1 Mgrm. Morphin in 1000facher Verdünnung noch unzweifelhaft nachweisen, nur ist dabei auf eine wasserhelle Lösung zu achten, die vor dem Kupferoxydammonzusatz stark alkalisch gemacht werden muss. Der Zusatz der Kupferlösung geschieht tropfenweise, bis eine lichtblaue Farbe eintritt. Ein ein- bis zweimaliges Aufkochen genügt vollständig und darf bei der richtig ausgeführten Reaction

*) Archiv der Pharm. **202**, 553.

eine Abscheidung von schwarzbraunem Kupferoxyd nicht stattfinden. Ist Morphin allein zugegen, so muss die Flüssigkeit nach dem Kochen klar bleiben. — Cinchonin, Chiuin, Narcotin, Codein, Narcein, Strychnin, Veratrin, Atropin und Aconitin beeinträchtigen die Morphiumreaction nicht, sie geben theilweise zwar Fällungen, doch ist ein gleichzeitiger Morphiumgehalt stets an der grünblau gefärbten Flüssigkeit zu erkennen.

Eine weitere Reaction auf Morphin begründet G. Nadler*) auf das Verhalten des Sulfomorphids, welches leicht entsteht, sobald man Morphin mit einer Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser bis auf 150° C. erhitzt. Wird das Sulfomorphid mit Ammon gefällt, so färbt sich die Basis rasch röthlichbraun und Chloroform löst dieselbe mit schön rosarother Farbe auf. Nachdem man also im Stande ist, nach dem oben angegebenen Verfahren selbst die kleinste Menge von Morphin in Sulfomorphid überzuführen, so kann man auf dessen Verhalten zu Ammon und Chloroform eine leicht ausführbare, rasche und sichere Reaction auf Morphin und Codëin gründen. Zu diesem Zwecke kocht man eine Spur Morphin mit einigen Tropfen obiger Schwefelsäuremischung in einem Reagircylinder, kühlt ab, übersättigt mit Ammon, kühlt wieder ab und schüttelt mit Chloroform. Das Chloroform färbt sich bei Gegenwart von 1 Milligrm. Morphin intensiv rosaroth, bei 1/4 Milligrm. verschwindet die Reaction, tritt aber nach einigem Stehen der Mischung noch deutlich und unzweifelhaft auf.

Ein weiteres Reagens auf Morphin gibt Grove**) an: Man übergiesst die zu prüfende Substanz mit sechs Tropfen conc. Schwefelsäure, erwärmt die Mischung gelinde und setzt dann ein kleines Körnchen Kalihyperchlorat, welches frei von Kalichlorat ist, hinzu. Bei Gegenwart von Morphin färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun.

Absolut dieselbe Reaction auf Morphin mit Kalihyperchlorat und Schwefelsäure beschreibt L. Siebold.***) Auch hier wird mit Nachdruck darauf aufmerksam gemacht, dass das überchlorsaure Kali zu gegenanntem Zweck absolut frei von chlorsaurem sein muss, wovon man sich leicht durch Erwärmen mit etwas Salzsäure überzeugen kann.

Reactionen auf Kreosot und Phenol. Man erwärme nach F. A. Flückiger†) die zu prüfende Flüssigkeit mit ungefähr 1/4 Volum Am-

*) Pharm. Centralhalle 1873, pag. 346.

**) Zeitschrift des österr. Apotheker-Vereins 1874, pag. 120.

***) Americ. Journ. of Pharm. **45**, 514.

†) Archiv der Pharm. **203**, 30.

mon und gebe sie in eine grosse Porzellanschale, so dass dieselbe möglichst reichlich befeuchtet wird. Alsdann giesse man die Flüssigkeit wieder aus der Schale und neige über die letztere ein Gefäss mit Brom, so dass die herabfallenden Bromdämpfe sich in der Schale mit den von ihren Wänden herabfliessenden Tropfen mischen. Hat man reines Phenol, so entstehen an den Berührungsstellen schöne rein blaue Zonen, während Kreosot entweder braune Produkte oder doch nur schmutzig grüne Färbungen zeigt. Mehr als $^1/_{40}$ des Phenols im Kreosot mag wohl noch erkannt werden, bei geringeren Mengen hört aber auch die Sicherheit auf. Diese Reaction auf Phenol ist noch in einer Verdünnung von 20,000 deutlich zu erkennen, wenn die Flüssigkeit in der Schale einige Centimeter mächtig ist. Brom darf man nicht zutropfen, sondern nur Dämpfe auf die Flüssigkeit fallen lassen. Ein grosser Ueberschuss von Brom erzeugt eine grüne Missfarbe.

Flückiger hat auch die Reaction auf Phenol von Plugge *) geprüft. Selbst bei einer Verdünnung von 200,000 nimmt dasselbe eine rothe Farbe an, wenn es mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erwärmt wird, sofern eine Spur salpetriger Säure zugegen ist. Kreosot verhält sich nicht wesentlich verschieden.

Eine weitere Reaction auf Carbolsäure beschreibt Ch. Rice.**) Man gibt in ein Reagensglas circa 10 Gramm Kalichlorat, übergiesst dieses etwa einen Zoll hoch mit conc. Salzsäure und lässt die Gasentwickelung circa eine Minute lang gehen. Darauf verdünnt man mit $1^1/_2$ Volum Wasser und vertreibt die im oberen Theile der Röhre befindlichen Gase durch Ausblasen mit einem gebogenen Glasrohr. Es ist diese Vorsicht nicht zu versäumen, da beim nachherigen Zusammenkommen mit Ammoniak oft kleine Explosionen entstehen. Jetzt überschichtet man die Flüssigkeit vorsichtig mit Ammon, entfernt die Salmiaknebel durch Ausblasen und lässt darauf von der zu untersuchenden Flüssigkeit einige Tropfen am Rande des Glases heruntergleiten. Ist Carbolsäure zugegen, so wird an der Grenzschichte der beiden Flüssigkeiten eine dunkelbraune Farbe erscheinen, die bald durch alle Schattirungen von rothbraun, blutroth, rosaroth etc. geht, je nach der Quantität der vorhandenen Carbolsäure. Durch genannte Reaction lässt sich die Carbolsäure noch in 1200facher Verdünnung entdecken. Dieselbe Reaction gibt aber

*) Diese Zeitschrift 1872, pag. 173.

) Americ. Journ. of Pharmac. **45, 98.

auch Kreosot, während es dem Verfasser nicht gelang, sie durch irgend eine andere Substanz hervorzurufen.

Nach E. Pollacci*) zeigen die Reactionen auf Phenol in wässeriger Lösung folgende Empfindlichkeitsgrenzen:

Blaufärbung mit Ammon und Chlorkalk	$^1/_{3000}$
Violette Färbung mit Eisenchlorid	$^1/_{2000}$
Gelbfärbung mit heisser Salpetersäure	$^1/_{6000}$
Gelbliche Färbung mit Bromwasser	$^1/_{15500}$
Braune Färbung mit Schwefel und Kaliumchromat	$^1/_{3000}$.

Ueber die Verbindung der Eiweisskörper mit Kupferoxyd. Ueber diesen Gegenstand liegen Untersuchungen von H. Ritthausen und R. Pott**) vor, die zu folgenden Resultaten führten:

1. Die in Wasser, in saurem oder alkalischem Wasser gelösten Eiweisskörper (Albumin vorläufig ausgenommen) werden durch Cu-Salze bei möglichst vollständiger Neutralisation der Flüssigkeit nach der Fällung unverändert und zumeist auch vollständig ausgefällt.

2. Es entstehen hierbei Verbindungen dieser Körper mit CuO ohne dass eine Substitution des letzteren für Wasser oder Ammoniak etc. stattfindet.

3. Die Verbindungen lösen sich bei niedriger Temperatur in verdünnter Kalilauge ohne Zersetzung mit blauvioletter Farbe auf und werden dann von Säuren, bis zur Neutralität hinzugefügt, unverändert wieder gefällt.

4. Die Menge des CuO, welche ein Eiweisskörper bis zur Bildung noch vollständig löslicher Verbindungen aufzunehmen vermag, ist eine bestimmt begränzte, über die hinaus beim Auflösen Kupferoxydhydrat als Rückstand verbleibt.

5. Es ist aber die Menge des CuO zur Bildung solcher Substanzen bei den verschiedenen Eiweisskörpern wesentlich verschieden und darf wohl angenommen werden, dass dies mit der verschiedenen Zusammensetzung dieser Körper in näherem Zusammenhange steht.

6. Da die Verbindungen sich ohne Schwierigkeit sammeln und in trockne, zur Analyse und zur Wägung bequeme Form überführen lassen, so können derartige Fällungen selbst aus unreine Eiweisskörper halten-

*) Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft 7, 360.

**) Journ. für prakt. Chemie 7, 361.

den Flüssigkeiten zu quantitativer Bestimmung von solchen Körpern benutzt werden. Aus dem N-Gehalt der Fällungen berechnet sich in bekannter Weise die Menge der Protein-Substanz. Unter Umständen würde das Verhalten des CuO zu gelösten Eiweisssubstanzen auch einfach dazu dienen können, diese aus Flüssigkeiten möglichst vollständig abzuscheiden.

Ueber den in den Blättern des Weinstocks enthaltenen Zucker. Bei seinen früheren Untersuchungen fand A. Petit,*) dass die Blätter des Weinstocks 20—30 Grm. Traubenzucker im Kilogramm und ausserdem eine zwischen 13 und 16 Grm. variirende Menge Säure enthalten, wovon etwa $^1/_3$ aus Weinsäure besteht, während die übrigen $^2/_3$ in der Form von Weinstein vorhanden sind. Der Zucker der Weintrauben besteht ganz und gar aus Invertzucker, frei von Traubenzucker. Buignet hat das Rotationsvermögen desselben gleich — 26⁰ bestimmt.

Eine Untersuchung der Blätter hat nun weiter gezeigt, dass ausser Invertzucker auch sehr bedeutende Mengen nicht reducirenden Zuckers darin vorkommen. Die Prüfung mit Fehling'scher Lösung vor und nach der Inversion durch Säuren, sowie die optischen Bestimmungen haben ergeben, dass der nicht reducirende Zucker Rohrzucker ist. Nach der Einwirkung von Säuren beträgt das Rotationsvermögen fast genau — 26⁰. Die untersuchten Lösungen wurden durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle, welche auch das in den Blättern enthaltene Tannin rasch absorbirt, vollkommen klar und farblos erhalten. Bei einem Versuche wurden in einem Kilo Blätter 9,20 Grm. Rohrzucker und 26,55 Grm. Glycose gefunden. Ein zweiter Versuch, welcher möglichst rasch vollendet wurde, um die Transformation des Rohrzuckers in Glycose zu verhüten, ergab in 1 Kilo Blätter 15,80 Grm. Rohrzucker und 17,49 Grm. Glycose.

Auch die Blätter des Kirsch- und Pfirsichbaums enthalten ein Gemenge von Rohrzucker und Glycose. 1 Kilo der letzteren ergab 33 Grm. Rohrzucker und 12 Grm. Glycose. Nach meinen bisherigen Erfahrungen über denselben Gegenstand bedürfen diese enormen Mengen von Zucker in 1 Kilo Blätter noch sehr der Bestätigung.

Künstliche Darstellung von krystallisirtem Kalkoxalat. Vesque**) hat durch sehr langsames Zusammenbringen (durch Diffusion oder Capil-

*) Pharm. Centralhalle 1874, pag. 10.

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1874, pag. 125.

larität) von Chlorcalcium und Kaliumoxalat in verschiedenen Medien das Calciumoxalat in einer ganzen Reihe verschiedener Krystallformen oder vielmehr Krystallanordnungen, von denen einige den Formen des oxalsauren Kalkes der Pflanzen gleichen, erhalten.

Ich bemerke hierzu, dass krystallisirter oxalsaurer Kalk schon von mir im Jahre 1856 nach verschiedenen Methoden dargestellt wurde.*)

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Ueber Bestimmung des Stickstoffs der Eiweisskörper mittelst Natronkalks. Im Hinblick auf die Behauptung von Seegen und Nowack die Will-Varrentrapp'sche Stickstoffbestimmung sei bei Eiweisskörpern nicht anwendbar, beschreibt H. Ritthausen**) das von ihm befolgte Verfahren ausführlich wie folgt:

1. Vorbereitung der Substanz zur Analyse. Die zu analysirende Eiweisssubstanz ist stets nur in der Form des feinsten Pulvers zu verwenden, jede Abweichung von dieser Regel hat in allen Fällen Unsicherheit der Resultate, die dann immer, und wenn das Pulver sehr grob ist, sehr beträchtlich zu niedrig ausfallen, zur Folge. Bei der hornartigen Beschaffenheit der getrockneten Eiweisskörper ist das Pulvern allerdings mit Schwierigkeiten verbunden, allein es darf weder Mühe noch Zeit gespart werden und es gelingt bei etwas Geduld.

In leicht zu pulvernder Form gewinnt man die Proteïnkörper bei Behandlung in frisch gefälltem, wasserhaltigen Zustande mit absolutem Alkohol, welcher allmählich alles Wasser aufnimmt und die Substanzen meist als lockere und spröde Massen hinterlässt. Auch eine sehr feine Stahlfeile leistet in gewissen Fällen gute Dienste.

Die feingepulverte Substanz füllt R., nachdem sie wieder vollständig getrocknet ist, noch heiss in enge, etwa 10 Cm. lange Röhrchen mit birnförmiger Erweiterung am untern Ende und wenig ausgebogenem Halsrande, in welchem sie dann gewogen und ein entsprechender Theil davon (0,2 — 0,3 Grm.) in die Verbrennungsröhre auf den Natronkalk geschüttet wird.

---

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 99, 223. Meine Harnanalyse 4. Aufl. p. 94.

**) Journ. für prakt. Chem. 8, 10.

2. Die Mischung der Substanz mit dem Natronkalk wird von R. stets in der Röhre mit dem bekannten Drath ausgeführt. Den Natronkalk wendet derselbe in grossem Ueberschuss an, mindestens die 40fache Menge der Substanz; bei etwaigem Zusatz von Zucker, der bei Proteïnkörpern jedoch überflüssig ist, muss die Quantität, der Zuckermenge entsprechend, gesteigert werden. Die Abgrenzung des zur Mischung bestimmten von dem im hinteren Theil der Röhre befindlichen Natronkalks geschieht auf die Weise, dass man zu letzterem ein etwas feuchtes und ein wenig anders gefärbtes Material verwendet; das Wasser darin dient nach beendigter Verbrennung zur Austreibung der noch rückständigen Verbrennungsgase.

3. Die Bestimmung des Ammoniaks führt R. nur nach der Platinmethode aus. Gegen dieselbe erheben Seegen und Nowak den Vorwurf, dass sie unrichtige Zahlen gebe, weil ein Theil des Platinchlorids durch die in die Salzsäure übergehenden und durch Filtriren nicht zu entfernenden Destillationsprodukte zersetzt werde.

Der Platinsalmiak müsste demnach metallisches Platin oder $PtCl_4$ enthalten und die Berechnung des N aus dem Salmiak oder dem Platin zu hohe oder zu niedrige Resultate geben. Dieser Vorwurf ist nicht neu; es ist aber auch zur Genüge dargethan, dass derselbe, wenn richtig gearbeitet wird, der Begründung entbehrt.

Wäre in dem Platinsalmiak ein Reductionsprodukt des $PtCl_4$ enthalten, so könnten die daraus berechneten N-Mengen nicht übereinstimmen mit den Zahlen, welche sich aus dem durch Glühen gewonnenen Platin berechnen. Dass dieses jedoch der Fall ist, belegt R. durch neuere sehr wohl übereinstimmende Berechnungen.

Seegen und Nowak haben jedoch bei Verbrennung von Zucker, in dem sie kaum Spuren von N. nachweisen konnten, so viel Platinsalmiak erhalten, dass sich aus dem geglühten Platinrückstand 0,7 % N berechnete. Ritthausen schliesst hieraus auf einen namhaften Gehalt des Natronkalks an Salpetersäure, da diese bei der Verbrennung mit Zucker ganz oder theilweise in NH_3 übergeführt wird. R. benutzt diese Verbrennung stets zur Prüfung des Natronkalks. Lässt die Salzsäure nach dem Verdunsten einen Rückstand von Salmiak, so gelingt auch der Nachweis von Salpetersäure in dem fraglichen Natronkalk durch die gewöhnlichen Reagentien. Dass die vorgelegte Salzsäure Spuren oder geringe Mengen Kohlenwasserstoffe aufgelöst enthält, ist kaum zu bestreiten; es wird wohl aber kaum einem etwas geübten Chemiker ein-

fallen, das $PtCl_4$ vor Beginn des Eindampfens zuzusetzen; man verdampft die Säure ja immer zuvor entweder ganz zur Trockne oder bis zu sehr geringem Volum, fügt danach erst das Fällungsmittel hinzu und dampft nun wieder zur Trockne. Nur auf diese Weise erhält man das Platinsalz als krystallinisches Pulver. Das $PtCl_4$ setzt R. gleich in Ueberschuss hinzu; es ist selbstverständlich, dass man das Reagens in höchster Reinheit, namentlich auch frei von Chloruntersalpetersäure oder ähnlichen Substanzen, weil diese einen Theil des Salmiaks zersetzen und Stickstoffentwicklung veranlassen würden, anwendet. In zweifelhaften Fällen prüft man die Platinlösung auf ihre Brauchbarkeit durch Bestimmung des Stickstffos in einer genau bekannten Salmiaklösung.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Bestimmung der Rhodanate mit titrirter Silberlösung. J. Volhard*) bediente sich zur Analyse des rhodanwasserstoffsauren Guanidins einer titrirten Silberlösung. Da Rhodansilber in Wasser und Säuren ebenso unlöslich ist, wie Chlorsilber, so lassen sich Rhodansalze zur Titrirung des Silbers sehr gut verwenden; dabei gibt die ausserordentlich intensive Farbenreaction, der diese Salze ihren Namen verdanken, einen Indicator von ganz ungemeiner Empfindlichkeit ab. Vor der Chromsäurereaction hat dieser Indicator den grossen Vorzug, dass der färbende Körper löslich und in sauren Flüssigkeiten beständig ist. Mit der Ausarbeitung dieser Titrirmethode und der Prüfung ihrer Anwendbarkeit zu maassanalytischer Bestimmung verschiedener durch Silber fällbarer Stoffe ist Volhard noch beschäftigt und behält sich weitere Mittheilungen vor.**)

Die Bestimmung der Cellulose und ihre Mängel. In einer längeren Abhandlung bespricht J. König***) zuerst die Mängel der bisher zur quantitativen Bestimmung der Cellulose gebräuchlichen Methoden, beschreibt sodann einige Versuche, die s. g. Henneberg'sche Rohfaser durch Behandlung mit Chlorwasser oder einer Lösung von Chlorkalk zu reinigen, die jedoch zu keinem befriedigenden Resultat führten und macht endlich Vorschläge, die Cellulose auf indirectem Wege zu bestimmen. Die Arbeit, welche überhaupt noch nicht abgeschlossen ist, erlaubt nicht wohl einen Auszug, daher ich mich damit begnüge auf das Original zu verweisen.

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1874, pag. 95.

**) Vergl. diese Zeitschrift 13, 171.

***) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1873, p. 415.

Zur Bestimmung der Gerbsäure. Terreil*) benutzt die Eigenschaft der Gerbsäure, Sauerstoff bei Gegenwart von Kali direct zu absorbiren, zu quantitativer Bestimmung derselben. Nach seinen Versuchen absorbirt 0,1 Grm. reine Gerbsäure 20 CC. Sauerstoff; die Absorption ist nach 24 Stunden vollständig. Der Versuch wird in einer in CC. getheilten Röhre ausgeführt, welche an dem einen Ende einen Glashahn trägt und andererseits durch einen Glasstopfen luftdicht verschlossen werden kann. Man bringt in dieselbe 0,1—0,2 Grm. der zu untersuchenden Substanz und 20 CC. 30 procentiger Kalilauge und lässt während 24 Stunden unter mehrmaligem Umschütteln stehen. Man öffnet alsdann die Röhre über einer Wasserwanne, beobachtet die stattfindende Absorption und berechnet hieraus den Gerbsäuregehalt. — Das Princip dieser Methode ist keineswegs neu, es wurde bereits im Jahre 1864 von Mittenzwey**) zur Bestimmung der Gerbsäure angewandt. (N)

Auch E. Schmidt***) gibt ein Verfahren zur Gerbsäurebestimmung an, welches auf der Ausfällung der Gerbsäure durch Bleizuckerlösung und auf ihrer Absorption durch Thierkohle beruht. Schmidt scheidet zuerst die Gerbsäure möglichst völlig von den fremden Bestandtheilen (Wie? N.) und bestimmt sie darauf mittelst titrirter Bleizuckerlösung.

Directe Bestimmung des Weinfarbstoffs. (Oenocyanin). Nach E. Grassi†) wird der Farbstoff mittelst Bleiacetats gefällt, das Präcipitat mit Wasser ausgewaschen, dann der Farbstoff durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen und mit titrirter Chamäleonlösung entfärbt. Ein Theil Chamäleon soll 1,5 Th. Farbstoff anzeigen. Nach diesem Verfahren findet Grassi in verschiedenen Weinen 35—90 Centigrm. pro Liter. Grassi hat sich nicht überzeugt, ob der zu den Fundamentalbestimmungen dienende und bei 110° getrocknete Farbstoff nicht bereits theilweise oxydirt war, und ob etwa die Schwefelsäurelösung, wie mit Sicherheit vorauszusetzen, nicht noch andere Substanzen enthält, die durch Chamäleon oxydirt werden. Die Bestimmungen erscheinen viel zu hoch, vielleicht auch deshalb, weil zu jedem Versuch nur 5—10 CC. Wein genommen und also die Fehler der Methode und des Versuchs mit 100—200 multiplicirt wurden. Auch über die Titerstellung der Chamäleonlösung ist nichts angegeben.

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 362.

) Journ. für prakt. Chemie **91, 81. Diese Zeitschr. **3**, 483.

***) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 363.

†) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 359.

Untersuchung der Runkelrübe auf Traubenzucker. Die quantitative Untersuchung der Rübe auf Traubenzucker geschieht zweckmässig nach G. Krause*) folgendermassen:

100 CC. des frisch ausgepressten Rübensaftes werden mit 10 CC. Bleiessig (1,30 spec. Gew.) durch starkes Schütteln geklärt, filtrirt, das Filter gut nachgewaschen und in den vereinigten Filtraten das überschüssige Blei durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Ueberschuss von letzterer ist zu vermeiden, um jede noch so schwache Ansäuerung des Saftes zu verhüten. Die Flüssigkeit wird von dem Bleicarbonat abfiltrirt und darauf mit soviel kohlensaurem Natron versetzt, bis sie deutlich alkalisch reagirt. Ohne auf einen etwa entstandenen compacten Niederschlag zu achten, wird jene bis zum Kochen erhitzt und 15 Minuten lang auf dem Siedepunkt erhalten. Es entsteht ein fein suspendirter, flockiger Niederschlag, der durch die Coagulation noch vorhandenen Eiweisses bedingt ist. Nach Verlauf genannter Zeit wird die Flüssigkeit wieder filtrirt, bis auf 90—100° C. erwärmt und mit Fehling'scher Lösung im Ueberschuss versetzt. Nach Digestion im Wasserbade während einer Stunde lässt man den Niederschlag gut absitzen, wäscht ihn mehrere Male mittelst eines Hebers mit heissem Wasser aus, filtrirt, trocknet und verwandelt ihn durch einfaches Glühen bei Luftzutritt in Kupferoxyd. Aus dem Gewicht des Kupferoxyds erhält man durch Multiplication mit dem Factor 0,4534 den Gehalt an Traubenzucker in Gewichtsprocenten. Ein angestellter Versuch ergab z. B. folgendes Resultat: Von 100 CC. Saft wurden 0,3037 Grm. CuO erhalten. Dieses mit 0,4534 multiplicirt, entspricht 0,1377 % Traubenzucker. Will man diese in dem Safte enthaltene Quantität auf Rüben berechnen, so berücksichtigt man, dass 100 Th. Rüben 95 Th. Saft liefern.

Bei der Operation hat man hauptsächlich darauf zu achten, möglichst rasch zu arbeiten, um den Saft bald alkalisch zu erhalten. Im anderen Falle würde leicht eine schwache Säuerung, mithin eine theilweise Verwandlung des vorhandenen Rohrzuckers in Traubenzucker eintreten.

Zur quantitativen Harnstoffbestimmung. Ivon**) empfiehlt, wie schon viele andere, zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs seine

*) Schweizerische Wochenschrift für Pharm. 1874, pag. 17.

) Bulletin de la Société chim. de Paris **19, 3.

Zersetzung durch unterbromigsaures Natron. Die Zersetzung bewirkt der Verfasser in einem einfachen Apparat, bestehend aus einer schmalen 40 Cm. hohen Glasglocke, die in $^1/_{10}$ Cm. eingetheilt ist und am oberen Theile einen Glashahn trägt, über welchem sich ein kurzes Röhrenstück von gleichem Durchmesser wie die Glocke und ebenfalls eingetheilt befindet. Verfasser nennt seinen Apparat «Urometer.» Zur Bestimmung füllt man den unteren Theil über der Quecksilberwanne mit Quecksilber, gibt in den oberen 2—3 CC. Urin, lässt denselben durch Oeffnen des Hahns in den unteren Theil fliessen, wäscht mit Wasser nach und füllt sodann das obere Röhrenstück mit der bekannten Lösung von unterbromigsaurem Natron. (30 Grm. Aetznatron, 5 Grm. Brom, 125 Grm. destillirtes Wasser.) Lässt man darauf letztere Flüssigkeit durck rasches Oeffnen des Hahns in die untere Glocke fliessen, so beginnt sofort die Gasentwicklung und ist nach 5—6 Minuten beendigt. Der Stickstoff wird sodann gemessen, auf Druck und Temperatur reducirt und auf Harnstoff berechnet. 0,1 Grm. Harnstoff liefert 37 CC. Stickstoff.

Magnier*) hat nun die Methode einer sorgfältigen Prüfung unterworfen und ist zu folgenden Resultaten gelangt: Die Zersetzung des Harnstoffs ist vollständig, und ebenso wird aus dem Kreatinin der Stickstoff vollständig in Freiheit gesetzt. Harnsäure liefert in der Kälte fast genau die Hälfte ihres Stickstoffs, während bei 100° ihre Zersetzung vollständig ist. Die directe Bestimmung des Harnstoffs in Urin ist daher mit Fehlern behaftet.

Auch zur Bestimmung der Harnsäure kann die Reaction benutzt werden. Man hat nur zuerst das vom Harn direct gelieferte Stickstoffvolumen zu bestimmen, sodann die Harnsäure durch Bleizuckerlösung auszufällen und eine zweite Stickstoffbestimmung vorzunehmen. Da jedoch die Harnsäuremengen stets nur gering sind, so hat Magnier den Apparat Ivon's derart abgeändert, dass er mit einem grösseren Harnvolum operiren kann. (Vergl. diese Zeitschrift. Bd. 10 pag. 486.)

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 6, 484.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Prüfung des Bieres auf eine Beimischung von Zuckercouleur. Einer Liebhaberei des Publikums genügt der Bierbrauer bisweilen durch Dunkelfärben des Bieres mittelst Zuckercouleur, gebranntem Zucker, obgleich hier streng genommen eine Täuschung des Publikums bezweckt wird, indem die dunkle Farbe einen grossen Gehalt an Extractstoffen als Nährwerth anzeigen soll. Diese unschädliche Verfälschung lässt sich nach R. Schuster*) sehr leicht nachweisen. Bier mit Tanninlösung geschüttelt wird nämlich entfärbt, mit Zuckercouleur künstlich gedunkeltes Bier aber nicht.

Zur Entdeckung von Baumwolle in leinenen Geweben empfiehlt R. Böttger**) ein neues, einfaches Verfahren. Dasselbe gründet sich darauf, dass sich die Leinenfaser, wenn man sie in eine alkoholische Lösung von Corallin, hierauf in eine concentrirte wässerige Lösung von kohlensaurem Natron taucht und schliesslich mit der Sodalösung mehrmals auswäscht, schön rosaroth färbt, während die Baumwollenfaser ungefärbt bleibt. Zur Ausführung des Versuches genügt ein einige Centimeter breiter, zuvor durch Waschen von seiner Appretur befreiter, hierauf wieder getrockneter und an drei Seiten bis auf einige Millimeter ausgezupfter Streifen des zu untersuchenden Gewebes.

Zur Darstellung des Corallins empfiehlt sich nach meinen Versuchen***) folgende Vorschrift am meisten. 1 Gewichtstheil krystallisirter Oxalsäure, $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheile Phenol und 2 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure werden 5—6 Stunden lang auf 140—150° C. erhitzt. Die resultirende zähflüssige Masse wird in heisses Wasser gegossen und damit ausgekocht. Man erhält dann ein in der Kälte sprödes harzartiges

*) Dingler's polyt. Journ. **205**, 338.

**) Jahresbericht d. physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. für 1872—73 p. 20.

***) Journ. f. prakt. Chem. [NF.] **5**, 184.

Produkt mit cantharidenartig grünem Flächenschimmer, welches zerrieben ein orangerothes Pulver gibt. In diesem Zustand wird es nun zur Anstellung des vorgenannten Versuches in gewöhnlichem, 80 procentigem Alkohol aufgelöst. (H. F.)

Prüfung des flüssigen Storax auf Verfälschung mit Terpentinen. Der flüssige Storax soll mit den Terpentinen einiger Larix- und Pinus-Arten verfälscht werden. Zum Nachweise dieser Verfälschung empfiehlt H. Hager*) folgendes Verfahren.

In einen Reagircylinder gibt man eine gewisse Menge (5,0 Grm.) des Storax, lässt im Wasserbade schmelzen, gibt dann die Hälfte des Volums absoluten Alkohols zu und bewirkt die Mischung durch Schütteln. Hierauf versetzt man mit dem mehrfachen Volum Petroleumäther, schüttelt die Flüssigkeitsschichten kräftig durch, lässt absitzen und decantirt die Petroleumätherschicht. Dieses Ausschütteln mit Petroleumäther geschieht noch zweimal. Die Petroleumätherlösung wird nun in einem tarirten Glasschälchen mit senkrechter Wandung oder in Ermangelung eines solchen Gefässes in einem Kölbchen im Wasserbad abgedampft und dann gewogen. Der Abdampfungsrückstand (Styrol—Styracin) ist bei reinem Storax farblos, bläulich opalisirend und von angenehmem Geruch. Bei Gegenwart von Terpentin ist er gelblich und von dem unverkennbaren Geruche nach Terpentin. Der Verdampfungsrückstand aus gutem flüssigem Storax beträgt circa 50 Procent (45—55 Procent) von dem Gewichte des letzteren; geht er über diese Menge hinaus, so ist der Storax einer Verfälschung verdächtig. Im Uebrigen löst sich der mit einem Terpentin verfälschte Storax bei der obenerwähnten Behandlung mit dem halben Volum absoluten Alkohols in der Wasserbadwärme klarer und mit dunkelbrauner Farbe.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Zur Auffindung des Harnstoffs. Musculus**) bedient sich zur Auffindung des Harnstoffs in Flüssigkeiten eines Papiers, worauf er Harnferment fixirt hat. Er bereitet dasselbe durch Filtriren von ammo-

*) Pharm. Centralhalle, 15, 161.

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1874, pag. 124.

niakalischem Harn durch Papierfilter, Auswaschen des Filters und Trocknen bei 35—40 ^{0} C., endlich färbt er dasselbe mit etwas Curcuma, trocknet von Neuem und bewahrt es in verschlossenen Gefässen auf. Um mit diesem Papier, welches ziemlich lange seine Wirksamkeit zu behalten scheint, Harnstoff in einer Flüssigkeit aufzusuchen, hat man dasselbe nur in die neutrale Flüssigkeit einzutauchen. Enthält dieselbe Harnstoff, so verwandelt das Ferment denselben in kohlensaures Ammon und das Papier färbt sich nach kurzer Zeit an verschiedenen Stellen braun.

Zur Prüfung des Urins auf Albumin. Zur Prüfung auf Albumin fügt L. Siebold*) dem Harn soviel Ammon zu, bis er eine schwach alkalische Reaction zeigt, filtrirt, macht mit verdünnter Essigsäure schwach sauer und erhitzt einen Theil der Mischung zum Kochen. Vergleicht man nun die erhitzte Flüssigkeit mit der in einem anderen Proberöhrchen befindlichen kalten, so kann noch leicht die geringste Trübung entdeckt werden.

Chemische Untersuchung des Blutes bei lienaler Leucämie. v. Gorup-Besanez**) fand bei der Untersuchung leucämischen Blutes, wovon ihm 450—500 Grm. zur Verfügung standen: 1. Einen dem Glutin jedenfalls sehr nahe verwandten, aber nach seinem optischen Verhalten damit keineswegs identischen Körper. 2. Hypoxanthin in nicht unerheblicher Menge. 3. Ameisensäure und kohlenstoffreichere flüchtige Fettsäuren. 4. Eine nicht flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, starke organische Säure, welche jedenfalls nicht Milchsäure war.

Harnsäure, Xanthin, Leucin und Tyrosin konnten nicht aufgefunden werden. — Die von dem Verf. bei der Analyse in Anwendung gezogenen Methoden sind von den gebräuchlichen nicht abweichend.

Zersetzungsprodukte der Hefe. Schon früher hat Schützenberger***) nachgewiesen, dass bei der Sauerstoffabsorption der Hefe ein grosser Theil der letzteren löslich wird und dass die Lösung alsdann Tyrosin, Leucin und Kreatin enthält. Verfasser hat nun gefunden, dass sich dieselben Produkte beim Verweilen der Hefe in Wasser bei 35 ^{0} C. bilden können, und dass dieselben von einer Verwandlung der eigenen

*) Chem. Centralblatt 1874, pag. 169.

) Neues Repertor. für Pharm. **23, 138.

***) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 192.

Hefesubstanz ohne geringsten Fäulnissvorgang herstammen. 100 Th. Hefe enthalten 29—33 Th. Trockensubstanz, nach gutem Waschen mit viel kaltem Wasser geben sie nur noch 21—22 Th. Trockengewicht. Behandelte man darauf die gewaschene Hefe mit Wasser von 35° C., so löste sich von neuem ein sehr bedeutender Theil, denn der Rückstand entsprach nur noch 12—13 Th. Trockensubstanz.

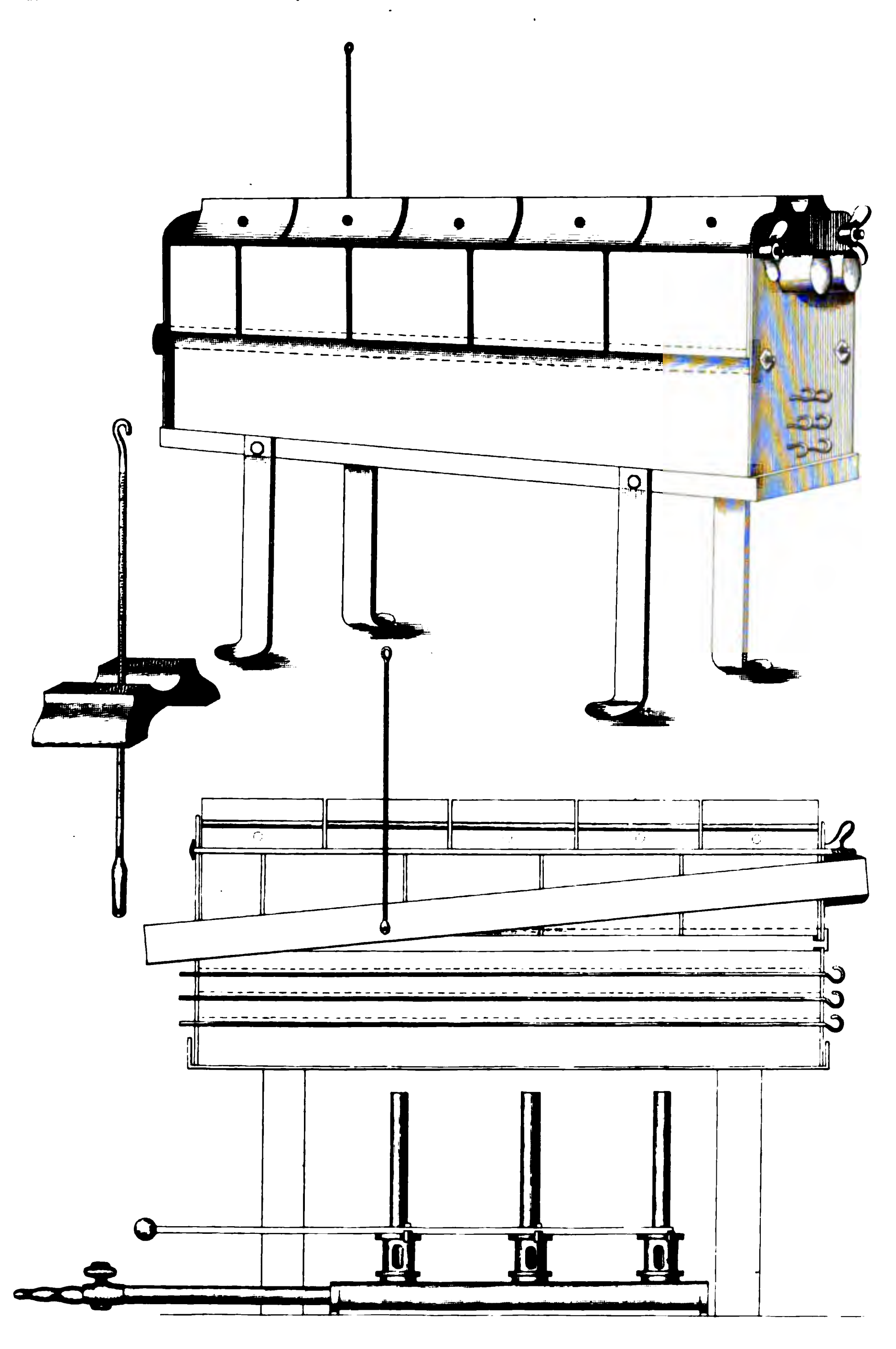
Die so veränderte Hefe hat ihre Wirksamkeit auf Zuckerlösung nicht verloren und ist noch vollkommen fähig, Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu spalten.

Die wässerige Flüssigkeit, in der die Hefe verweilte, lieferte nach dem Eindampfen einen braunen Rückstand von sehr complexer Zusammensetzung, in welchem Schützenberger bedeutende Mengen löslicher Phosphate, Leucin, Xanthin, Guanin, Hypoxanthin, Sarcin, Tyrosin und einen gummiartigen Körper, der alle Eigenschaften des gewöhnlichen Gummis hatte und bei der Oxydation Schleimsäure lieferte, aufgefunden hat.

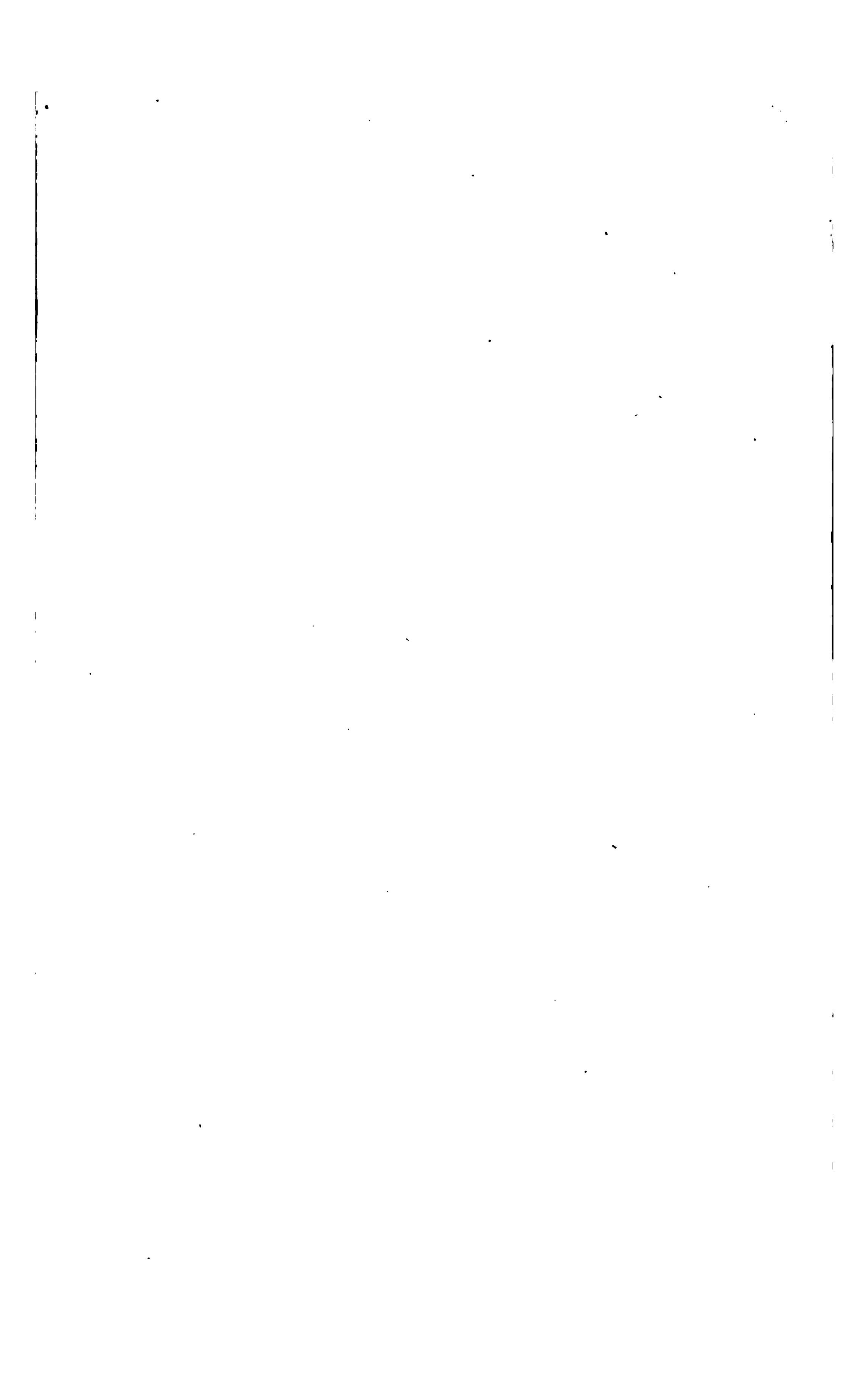
Das Leucin scheint mit dem Pseudoleucin von Hesse identisch zu sein, denn es enthält 2—3 % Schwefel. Nach dem Verfahren von v. Gorup-Besanez, Erhitzen mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, konnte die Substanz wohl schwefelärmer, aber nicht schwefelfrei erhalten werden. Nichtsdestoweniger hält der Verf. das Pseudoleucin nur für ein Gemenge von Leucin mit einem schwefelhaltigen, sehr hartnäckig anhängenden Körper.

Die Sauerstoffabsorption durch Hefe benutzt Schützenberger*) zu einer sehr eleganten Demonstration der Verwandlung des arteriellen Blutes in venöses durch Sauerstoffabgabe. Taucht man nämlich Blut, das in einer dünnen Membran eingeschlossen ist, in Wasser, in welchem Hefe aufgeschlemmt ist, und setzt das Ganze einer Temperatur von 35° aus, so absorbirt die Hefe den Sauerstoff des arteriellen Blutes und nach 1 Stunde etwa ist das Blut venös geworden. Beim Schütteln mit Luft nimmt es von Neuem wieder Sauerstoff auf und wird wieder arteriell.

*) A. a. O. pag. 484.



Lith. Anst. v. F. Wirtz Darmstadt C. W. Kreidel's Verlag Wiesbaden



Zur Analyse der käuflichen Anthracene.

Von

Dr. E. Luck.

Die Methode zur Anthracenbestimmung, welche ich vor einigen Monaten veröffentlicht habe*), und welche schon vielfach in Anwendung gebracht wird, hat bei anderen Chemikern in einzelnen Fällen nicht die Resultate gegeben, welche man gewünscht und erwartet hatte, und zwar deshalb, weil das gewonnene Anthrachinon nicht vollkommen rein erhalten wurde, weshalb dann die Resultate zu hoch ausfielen.

Namentlich hat Herr Fr. Versmann in London in dieser Beziehung Klage geführt und in einem Berichte an die Society of arts in London**) Alles zusammengefasst, was ihm bei der Ausführung der Analyse störend und die Genauigkeit beeinträchtigend in den Weg trat.

Ich habe die von ihm und Anderen gemachten Ausstellungen einer genauen Prüfung unterworfen und gesucht den wirklich vorhandenen Mängeln durch Verbesserung der Methode in einzelnen Punkten abzuhelfen.

Ich gebe daher in Nachfolgendem einen Nachtrag zu meiner früheren Arbeit und bespreche nacheinander die Mittel, welche angewendet werden müssen, um unter allen Umständen richtige Resultate auf bequemere Weise zu erhalten.

Dass unter Umständen das erhaltene Antrachinon nicht ganz rein ausfällt, sondern noch mit dem Chinon des Chrysens, Phenanthrens etc. verunreinigt sein kann ist ganz richtig. Ich habe in meiner Abhandlung darauf bestimmt hingewiesen und gesagt, dass das zu wiegende Chinon hellgelb von Farbe und schön krystallisirt sein müsse.

---

*) Diese Zeitschrift **12**, 347 und Berichte der deutschen chem. Gesellschaft **6**, 1347.

**) In Uebersetzung in dem Moniteur scientifique von Quesneville, Mai 1874 pag. 433.

Ich habe gerathen, dass man andererseits das mit Wasser ausgewaschene Produkt wieder in Essigsäure lösen und von Neuem mit Chromsäure oxydiren solle.

Wenn daher unreine Chinone von manchen Chemikern zur Wägung gebracht worden sind, so geschah dies wohl meist deshalb, weil aus Mangel an Geduld die oxydirende Behandlung nicht lange genug fortgesetzt wurde.

Ich glaube daher nochmals hervorheben zu müssen, dass die Entscheidung darüber, ob die Oxydation vollendet ist oder nicht, erst dann bejahend ausfallen kann, wenn nach mindestens halbstündigem Kochen vom letzten Chromsäurezusatz an gerechnet, die Chromsäure nicht mehr reducirt wird, sondern sich durch Färbung und sonstige Reaktionen nach dieser Frist noch deutlich erkennen lässt.

In der Regel, und namentlich bei reineren Proben wird man in 2—3 Stunden an das Ziel gelangt sein, aber in einzelnen Fällen sind zur Zerstörung der Chinone der anderen Kohlenwasserstoffe und der sonstigen Verunreinigungen allerdings mehrere Stunden nöthig.

Dass dieses sehr unbequem ist, gebe ich zu. Meine Bemühungen gingen daher dahin ein Mittel zu finden um diese Verunreinigungen in kürzerer Zeit und auf bequeme Weise zu entfernen.

Man erreicht diesen Zweck sehr leicht dadurch, dass man das auf gewöhnliche Weise, d. h. durch Oxydation mittelst Chromsäure in Essigsäurelösung erhaltene Chinon in alkalischer Flüssigkeit mit übermangansaurem Kali behandelt, unter welchen Umständen die anderen Chinone mit grosser Leichtigkeit zerstört werden, während wie eigens angestellte Versuche ergeben haben, reines Anthrachinon nicht angegriffen wird.

Man verfahre in folgender Weise: Das mit Wasser ausgewaschene Chinon wird von dem Filter vorsichtig in eine kleine Porzellanschale gespritzt, etwa 1—2 CC. Natronlauge zugesetzt und dann mit 1 CC. concentrirter Chamäleonlösung unter Umrühren etwa 5 Minuten gekocht. Verschwindet hierbei die grüne oder rothe Färbung der Flüssigkeit, so wird der Chamäleonzusatz erneuert bis nach 5 Minuten langem Kochen die Flüssigkeit stark roth gefärbt bleibt.

Man lässt dann etwas erkalten, und setzt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaktion zu. Zur Zerstörung der überschüssigen Uebermangansäure und des als braunes Pulver ausgeschiedenen Mangansuperoxyds, trägt man in die noch warme Flüssigkeit nach und nach einige kleine Krystalle von Oxalsäure ein, wobei jedoch

einige Vorsicht zu empfehlen ist, damit in Folge der Gasentwicklung die Flüssigkeit nicht übersteigt.

Man filtrirt nun, wäscht mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion aus, behandelt dann mit heisser sehr verdünnter Natronlauge, wäscht nochmals mit Wasser und trocknet.

Das so behandelte Anthrachinon ist völlig rein, weisslich gelb von Farbe und verliert bei Behandlung mit heisser englischer Schwefelsäure und nachheriges Auskrystallisirenlassen durch Wasseranziehung nicht mehr von seinem Gewichte, als der sehr geringen Menge von Sulfosäure, die sich dabei bildet, entspricht.

Diese Behandlung des Chinons mit Chamäleon erfordert nur wenige Minuten Zeit, und es kann daher, da dadurch allen Zweifeln über die Reinheit des zu wiegenden Chinons, und demnach über die Richtigkeit der Anthracenbestimmung begegnet wird, nicht genug empfohlen werden.

Wenn aber das zu untersuchende Anthracen fein zertheilte Kohle enthält, dann erhält man immer ein durch letztere grünlichgrau gefärbtes Chinon, weil diese Kohle weder durch die Chromsäure in essigsaurer Lösung, noch durch Chamäleon in alkalischer Flüssigkeit, wenigstens bei dieser kurz dauernden Behandlung oxydirt wird.

Einen wesentlichen Einfluss auf das Resultat der Analyse wird nun zwar diese geringe Menge von Russ nicht ausüben. Will man dieselbe aber dennoch beseitigen, so bleibt nichts übrig als die Filtration der essigsauren Lösung des Anthracens vor der Oxydation.

Dieselbe muss mittelst eines kleinen Papierfilters unter Anwendung eines Heisswassertrichters geschehen.

Ich kann diesen Gegenstand nicht verlassen ohne zu bemerken, dass nicht wie Manche glauben, der Gehalt an Phenanthren und Chrysen die Ursache ist, dass manche Rohanthracene so schwierig ein reines Anthrachinon geben. Nach meinen wiederholten Versuchen wurde reines Phenanthren (von 96° C. Sch. P.) und reines Chrysen (von 249° C. Sch. P.) bei 2—3 stündiger Oxydation durch Chromsäure vollständig zerstört, so dass nach dem Abfiltriren der mit Wasser gemischten Flüssigkeit keine Spur eines festen Körpers auf dem Filter zu entdecken war.

Als ein anderer Uebelstand der Chinonbestimmungen wurde angeführt, dass sich das Chinon nach dem Trocknen nicht quantitativ genau vom Filter entfernen lasse.

Dieser Fall wird eintreten können, wenn das Filterpapier wollig und rauh ist. Man wähle daher eine feste und glatte Sorte. Die

hauptsächlichste und häufigste Ursache wird aber immer die nicht hinreichend krystallinische Beschaffenheit des Chinons sein. Sehr häufig rührt dieselbe einfach davon her, dass man das Wasser nach Beendigung der Oxydation zu frühe zusetzt, ehe das Chinon durch langsames Erkalten völlig auskrystallisirt ist. In diesem Falle scheidet sich durch Wasserzusatz noch eine beträchtliche Menge Chinon als fein flockige Ausscheidung ab, und diese ist es, welche sich gerne ziemlich fest an das Papier anhängt. Wenn daher die Zeit es erlaubt, lasse man vor dem Wasserzusatz dem Chinon Zeit über Nacht auszukrystallisiren und setze erst den andern Morgen das nöthige Wasser und zwar anfangs in sehr kleinen Portionen nach und nach zu.

Aber auch dann, wenn die Anthracenprobe sehr geringhaltig ist und daher sehr viel andere Oxydationsprodukte sich bilden und beträchtliche Mengen Chromoxydsalz in der Flüssigkeit sich befinden, kann durch diese Beimengungen die Ausscheidung des Chinons in schönen Nadeln beeinträchtigt werden.

Liegt nun ein aus einem dieser Gründe schlecht gebildetes Chinon vor, so kann man sofern dasselbe nur sonst chemisch rein, d. h. zu aller Vorsorge mit Chamäleon behandelt worden ist, der in Rede stehenden Fehlerquelle dadurch mit Leichtigkeit vorbeugen, dass man dasselbe im feuchten Zustande mittelst der Spritzflasche in eine gewogene Platinschale transportirt, was völlig genau geschehen kann, namentlich wenn man das Filter auf einer Glasplatte flach ausbreitet.

Man bringt dann zuerst das Schälchen mit Inhalt auf ein Wasserbad und trocknet zuletzt bei 100° C. Nachdem gewogen, kann man in derselben Platinschale einäschern und so, was immer nothwendig ist, die Asche in Abzug bringen.

Selbstverständlich kann man übrigens auch dem kleinen Fehler, der durch das Anhängen des pulverigen Chinons am Filter entstehen kann, dadurch vorbeugen, dass man nach der Behandlung mit alkalischer Flüssigkeit, das Chinon auf ein neues, vorher trocken gewogenes Filter bringt; denn die Anwendung von gewogenen Filtern zur Chinonaufsammlung verbietet sich nur solange die sehr sauren Oxydationsflüssigkeiten filtrirt werden.

Hinsichtlich der Wägung des Chinons mache ich schliesslich darauf aufmerksam, dass das Zurückwiegen des entleerten Filters erst dann geschehen darf, wann dasselbe wieder aufs neue kurze Zeit bei 100° C. getrocknet worden ist. Ein bei 100° C. getrocknetes Filter von 2—3

Zoll Durchmesser absorbirt an der Luft, während der kurzen Zeit, die zur Entfernung des Chinons nöthig ist, je nach dem Feuchtigkeitszustande der Atmosphäre 12 — 30 und mehr Milligramme Feuchtigkeit.

Es ist klar, dass wenn das Filtergewicht sich auf diese Art um x Gewichtstheile vermehrt, ebenso viele Gewichtstheile Chinon zu wenig gefunden werden. — Auch aus diesem Grunde empfiehlt es sich in Platin oder leichten Porzellanschalen zu wiegen.

Höchst a. M. Laboratorium der Herren Meister, Lucius & Brüning.

Ueber eine molekulare Verbindung von Untersalpetersäure mit phosphorsaurer Magnesia.

Von

Dr. E. Luck.

Vor einigen Jahren machte ich die Beobachtung, dass, wenn man pyrophosphorsaure Magnesia, um dieselbe weiss zu erhalten, im Platintiegel in Salpetersäure löst und dann über sehr schwacher Flamme verdampft, der Tiegelinhalt eine braune Farbe annimmt und erst bei dunkler Rothglühhitze in blendendweisse pyrophosphorsaure Magnesia unter Entwicklung von Untersalpetersäure übergeht.

Herr Geh. Hofrath Fresenius erwähnt in der 6. Auflage seiner Anleitung zur quantitativen Analyse diese Beobachtung bei Besprechung der Eigenschaften der pyrophosphorsauren Magnesia.

Nachdem ich nun Zeit und Gelegenheit gefunden, diese Erscheinung näher zu studiren, theile ich in Nachstehendem die Resultate mit.

1) Darstellung der Verbindung.

Pyrophosphorsaure Magnesia wird in Salpetersäure v. 1,25 sp. G. gelöst und die Lösung längere Zeit behufs Ueberführung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure nahe der Siedhitze gehalten. Man dampft sodann die Flüssigkeit auf dem Sandbade zur Trockne und erhält so einen weissen, gummösen, gesprungenen Rückstand von saurer Beschaffenheit. Dieser wird nun, gröblich zerrieben, längere Zeit etwas stärker erhitzt, bis das Pulver rostbraun geworden ist und keine sauren Dämpfe mehr weg-

gehen. Diese letztere Erhitzung kann zwar bei hinreichender Vorsicht auch auf dem Sandbade oder mit einer Rundbrennerlampe geschehen, doch ist es besser, dieselbe in einem Paraffinbade vorzunehmen und dabei genau darauf zu achten, dass die Temperatur, nachdem die Braunfärbung an dem Boden des Kölbchens begonnen, nicht höher steigt. Man operire ferner nur mit kleineren Quantitäten von einigen Grammen. Beobachtet man diese Vorsichtsmaassregeln nicht, so gehen geringe Mengen der Verbindung in pyrophosphorsaure Magnesia über, während gleichzeitig noch unveränderter Abdampfungsrückstand vorhanden sein kann.

So dargestellt erscheint die Verbindung als ein krystallinisches Pulver von bei gewöhnlicher Temperatur weissgelber, bei höherer Temperatur von rostbrauner Farbe. Beim Erkalten nimmt das rostbraune Pulver schnell wieder seine gelbliche Färbung an, welche durch Erhitzen wiederholt wieder in die braune übergeführt werden kann, insofern die Temperatur nicht zu hoch gestiegen war. Doch findet hierbei immer eine kleine Zersetzung statt, weshalb das Pulver immer weniger starke Färbung beim Erhitzen annimmt.

Wird die Verbindung in einer trocknen Proberöhre stärker erhitzt, so gibt sie Wasser und Untersalpetersäure aus, während pyrophosphorsaure Magnesia zurückbleibt. In Wasser ist der Körper fast unlöslich, doch wird befeuchtetes Lackmuspapier durch ihn geröthet.

In Säuren löst er sich unter Aufbrausen und Entwicklung rother Dämpfe. Aus Jodkaliumlösung macht die Verbindung noch Zusatz von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure Jod frei und mit Eisenvitriol gibt sie die bekannte olivenbraune Färbung. In Salpetersäure kalt gelöst und sofort mit Molybdänlösung versetzt, entsteht alsbald eine reichliche Fällung von phosphormolybdänsaurem Ammon.

Es folgt aus diesen Reaktionen, dass die Verbindung ausser Magnesia, Orthophosphorsäure, Untersalpetersäure und Wasser enthält.

Die Analyse wurde in der Art ausgeführt, dass zur Bestimmung des Wassers die Verbindung in einer Glasröhre mit vorgeschichtem metallischem Kupfer zum Glühen erhitzt wurde, während ein langsamer Strom trockner Luft die Wasserdämpfe durch eine Chlorcalciumröhre transportirte. Der Stickstoff wurde volumometrisch unter Anwendung einer langen Schicht glühenden Kupfers bestimmt.

Magnesia und Phosphorsäure ergaben sich aus dem Gewichte der beim Glühen rückbleibenden pyrophosphorsauren Magnesia.

Gefunden wurden:

	I		II		Mittel
pyrophosphorsaure Magnesia .	78,10	—	78,50	—	78,30
Wasser	6,50	—	6,38	—	6,44
Stickstoff	4,90	—	4,69	—	4,79
Sauerstoff	—	—	—	—	10,47
					100,00.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$2\left(PO_5 \; \begin{matrix} 2\,MgO \\ HO \end{matrix}\right) + NO_4$$

oder nach den neueren Aequivalentgewichten die Constitutionsformel:

$$\left.\begin{array}{l}
P\Theta \begin{cases} \Theta - H \\ \Theta - H \\ \Theta \end{cases} \\
\qquad\quad \Big\rangle \; Mg \\
P\Theta \begin{cases} \Theta \\ \Theta \\ \Theta \end{cases} \\
\qquad\quad \Big\rangle \; Mg
\end{array}\right\} + N\Theta_2$$

welche verlangen:

pyrophosphorsaure Magnesia . .	77,62
Wasser	6,29
Stickstoff	4,89
Sauerstoff	11,19
	100,00.

Aus diesen Formeln erhellt, dass die Untersalpetersäure nur molekular gebunden ist, und dieser Umstand macht sich wohl auch in dem Braunwerden der Verbindung beim Erhitzen geltend, da bekanntlich auch die freie Untersalpetersäure bei höherer Temperatur sehr bedeutend an Färbung zunimmt, d. h. ganz dunkel wird.

Untersuchung des Sprengöles.

Von

Filipp Hess,

Hauptmann im k. k. österr. Geniestabe.

Bekanntlich ist die chemische Analyse explosiver Nitrosubstanzen mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, welche bei den Untersuchungen der Nitrocellulose durch Kerkhoff und Reutter, Fehling und

W. Crum zu besonderen Modificationen des allgemein angewandten Verfahrens geführt haben.

Mindestens die gleichen Hindernisse setzen sich der Untersuchung des Sprengöls entgegen, so dass von diesem Präparate noch nahezu gar keine Analysen vorliegen.

Williamson*) hat im Jahre 1854 eine relative Stickstoffbestimmung an einem von ihm selbst dargestellten Nitroglycerin vorgenommen und fand das Volumen des bei der Verbrennung gebildeten Stickgases zu dem der Kohlensäure nahezu im Verhältnisse 1 : 2. Er leitet daraus für das Nitroglycerin die Formel $Є_3H_5\ (ΘNΘ_2)_3$ ab, und wird seitdem ein jedes Sprengöl, mag es nach was immer für einer Methode erzeugt sein, für Trinitroglycerin angesehen.

Williamsons Produkt war indessen, wie er selbst mittheilt, so zersetzlich, dass er davon keine vollständige Analyse hat machen können, indem es sich schon unter der Luftpumpenglocke während des Trocknens über Chlorcalcium zu zersetzen begann.

Die Vermuthung liegt somit nahe, dass Williamson mit keinem vollkommen reinen, insbesondere mit einem unvollständig entsäuerten Nitroglycerin zu thun gehabt, wodurch das Volum des gebildeten Stickgases leicht zu hoch gemessen werden konnte.

Beckerhinn**) theilte im Jahre 1871 eine Analyse eines Nitroglycerins mit, von dessen Provenienz, resp. Darstellungsart leider nicht die Rede ist. Das Produkt zeigte 17,9 % Stickstoff (Trinitroglycerin verlangt 18,5) und konnte somit als ein nahezu reines Trinitroglycerin angesehen werden.

Ich habe seither einige Sprengöle des Handels, die nach verschiedenen Fabrikationsmethoden gewonnen wurden, bezüglich ihres Stickstoffgehaltes untersucht, und gefunden, dass dieser die für Trinitroglycerin verlangte Höhe von 18,5 % nicht erreicht, so dass die gleichzeitige Gegenwart der beiden niederen Salpeteräther, des Mono- und des Binitroglycerins, oder zum Mindesten eines dieser beiden neben dem Trinitroprodukte in dem nach grossem Maassstabe erzeugten Produkte angenommen werden muss.

Ich modificirte zunächst die Methode der Stickstoffbestimmung nach Dumas, indem ich 0,13 bis 0,15 Grm. des wohlentsäuerten, über Chlor-

*) Lond. Roy. Soc. Proc. 7, 130. Ann. Pharm. 92, 305. Lieb. Kopp 1854, 451.
**) Mittheilungen über Gegenstände d. Artillerie- u. Geniewesens Wien. 1871.

calcium unter der Luftpumpenglocke getrockneten Sprengöles in einem trocknen Glaskölbchen mit soviel pulverigen Kupferoxyds mischte, dass dadurch in der Verbrennungsröhre eine Satzlänge von 30 cm. erlangt wurde.

Das Kölbchen wurde zweimal mit kleinen Partien von pulverigem, endlich noch mit wenig körnigem Kupferoxyd nachgespült, und eine 20 cm. lange Schichte körnigen Kupferoxyds vorgelegt.

Die übrige Anordnung der Röhrenfüllung blieb die gebräuchliche.

Während die erste Partie des doppeltkohlensauren Natrons ausgeglüht, dann während das vorgelegte Kupfer und Kupferoxyd in Gluth versetzt wurden, blieb die Substanz durch Blechschirme vor der strahlenden Wärme geschützt.

Das Fortschreiten der Verbrennung wurde so viel wie möglich gemässigt, und das fein vertheilte Sprengöl eigentlich nur durch die Einwirkung der strahlenden Wärme successive zur Verbrennung gebracht. Jede Verbrennung dauerte ohne Vorbereitungen circa $3^1/_2$ Stunden. Gegen Ende der Operation findet man, dass das Nitroglycerin schon früher verbrannt ist, als die Gasflamme den vollen Raum des Rohres bespült, den es zunächst eingenommen. Man muss dann die Arbeit etwas beschleunigen, damit die Absorptionsflüssigkeit nicht in das Rohr zurücksteigt. —

Nach dem Ablesen der zur Berechnung des Gasvolums erforderlichen Argumente überzeugte ich mich jederzeit von der Abwesenheit des Stickoxydgases, indem einige Luftblasen in das Absorptionsrohr gelassen und darin mit dessen Inhalt geschüttelt wurden. Liess sich in der Kalilauge hierauf NO_3 oder NO_5 nachweisen, so wurde die Analyse verworfen.

Ich erhielt so bei der Analyse eines von Nobels Fabrik in Zamky herstammenden, im Jahre 1872 erzeugten Sprengöles, das ich hier Probe I nennen will, die folgenden Daten:

0,1361 Grm. des Oeles gaben, auf 0^0 Temperatur und 760^{mm} Barometerstand reducirt, 15,16 c. c. Stickstoff also 0,01902 Grm. entsprechend 13,9 %.

0,1366 Grm. des Oeles gaben, auf 0^0 Temperatur und 760^{mm} Barometerstand reducirt, 15,6 c. c. Stickstoff, also 0,0194 Grm. entsprechend 14,1 %.

Ich habe nach einfacheren Methoden gesucht, um den Stickstoffgehalt des Sprengöles ohne die zeitraubenden Cautelen der organischen Elementaranalyse zu ermitteln, und finde diese in der Denitrirung des Sprengöles mit alkoholischer Kalilauge. Es findet hierbei quantitative Umsetzung in Glycerin und Kalisalpeter statt.

Man tröpfelt 1,3 bis 1,5 Grm. Nitroglycerin in ein Kölbchen mit alkoholischer Kalilösung langsam ein, und schüttelt zuweilen um. Die Temperatur steigt nicht über 50 ° Cels. Gasentwickelung findet nicht statt.

Bestimmung der gebildeten Salpetersäure nach der Methode von Schulze.

Bei der Gegenwart organischer Substanzen schien mir die Methode von Siewert*), noch sicherer aber die Methode von Schulze**) zur Bestimmung der Salpetersäure in dem neugebildeten Kalisalpeter angezeigt. Beide gaben hier mit der Dumas'schen Methode übereinstimmende Resultate.

Man verdünnt mit Wasser bis circa $^1/_2$ Liter, färbt mit wenig Lackmustinktur, neutralisirt mit Salzsäure, wobei ein etwaiger kleiner Ueberschuss der Säure mit kohlensaurem Natron abgesättigt wird; man kocht auf auf 200 c. c. ein um den Alkohol völlig zu verjagen, füllt auf ein Liter auf und untersucht nun 100 oder 50 c.c. davon auf den Gehalt an Salpetersäure.

Die Methode von Schulze erfordert die eben geschilderte Neutralisirung und das Abdampfen des Alkohols unbedingt,

1) damit das ätzende Alkali beim Kochen nicht das Glycerin unter Wasserstoffentwickelung zerlege und ein Theil des Stickstoffes sich als Ammoniak verflüchtigt,
2) damit kein Chlor gebildet werde, womit ein vorzeitiges Entweichen von Stickoxydgas verbunden ist,
3) damit die Tension des Alkoholdampfes nicht beim Messen des Stickoxydes in Rechnung gebracht werden müsse.

Im Uebrigen führte ich die Methode Schulze's so durch, wie sie von Tiemann in Kubels***) «Anleitung zur Untersuchung von Wasser» beschrieben ist, d. h. ich fing das Stickoxyd über gut ausgekochter Natronlauge auf.

Absolute Dichtung der Kautschukröhren an dem Destillirapparat ist hier wesentlich und nur durch Abschnüren mit Draht, selbst bei scheinbar sehr geeigneten Kautschukschläuchen zu erreichen. —

---

*) Annal. der Ch. u. Ph. **125**, 293.

) Diese Zeitschrift **9, 401. Modification von Tiemann — Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1873, p. 1038 u. 1041.

***) Kubel-Tiemann. Anleitung zur Untersuchung von Wasser etc. — Braunschweig — Vieweg, 1874.

Auch hier muss die Operation gegen Ende langsam geleitet werden, damit das Salzsäuregas gut absorbirt werden kann. Das Absorptionsrohr ist nach dem Herausheben aus der Sperrlauge mit dem Daumen zu schliessen und gut zu schütteln, um die letzten Salzsäurepartien zu absorbiren. Die Ablesung bewirkte ich erst, nachdem sich aller Schaum auf der Flüssigkeitskuppe völlig verzogen hatte.

So erhielt ich von der vorerwähnten Sprengöl-Probe I folgende Daten:

1,3949 Grm. Nitroglycerin gaben, auf 0° C. und 760^{mm} Luftdruck reducirt 307,2 c. c. Stickoxyd, welche enthalten 0,1911 Grm. Stickstoff, entsprechend 13,7 %.

1,4715 Grm. Nitroglycerin gaben bei 0° und 760^{mm} Luftdruck 330,0 c. c. Stickoxyd, worin 0,2064 Grm. Stickstoff, entsprechend 14,0 %.

Bestimmung der Salpetersäure nach der Methode von Siewert.

Die Methode von Siewert schliesst sich an die Denitrirung einfacher an, indem man nicht zu neutralisiren, und den Alkohol nicht zu verjagen braucht, sondern sofort mit Zink und Eisenfeilspänen abdestillirt, das gebildete Ammon in Salzsäure fängt und als Platinsalmiak wägt.

Das Austreiben der letzten Ammonpartien, resp. die Reducirung des letzten Säuretheilchens erfordert indess eine wiederholte Destillation unter Erneuerung des Weingeistes und der Reductionsmittel.

Ich habe 3 bis 4 mal destilliren müssen, bis im letzten Destillate durch Nesslers Reagens kein Ammon mehr nachzuweisen war. Das Resultat stimmte auch hier gut mit dem nach der Methode von Dumas erhaltenen.

1,1867 Grm. des Sprengöles Probe I gaben 2,6840 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 0,1683 Grm. Stickstoff = 14,18 %. Aus dem Platinsalmiak wurde Platin gewonnen 1,1971 Grm. entsprechend 0,1694 Grm. Stickstoff = 14,27 %.

Also im Mittel gefunden 14,23 %. —

Man vergleiche somit die Resultate der Stickstoffbestimmungen nach den verschiedenen Methoden bei dem besprochenen Sprengöle:

Direkte Bestimmung	nach Dumas	13,9. 14,1.
Bestimmung des N aus dem Salpeter nach der Denitrirung	nach Siewert . . .	14,23.
	nach Schulze . . .	13,7. 14,0.

Die Methode von Schulze ist die expediteste und gestattet in einem halben Tag zwei Controlbestimmungen zu machen. —

Ich theile schliesslich die Resultate der Stickstoffbestimmungen mehrerer Sprengöle verschiedener Provenienzen mit, die den variablen Charakter des Präparats erhärten werden, und zugleich zeigen mögen, dass bei dem grossen Consum, den die Sprengölpulver heute finden, eine expeditive Methode zu ihrer Werthbestimmung kaum mehr zu entbehren ist.

Nr.	Provenienz des Produktes.	N in %.	Anmerkung.
I.	Aus Nobels Fabrik in Zamky vom Jahre 1872	14,0	Erzeugung nach Nobel.
II.	„ „ „ „ „ „ 1873	16,1	
III.	„ dem Lithofracteur von Krebs (Kalk bei Deutz)	13,7	„ nach Krebs u. Luckow.
IV.	„ Dualin von Ditmar (Charlottenbg.)	13,9	Art der Erzeugung unbekannt.
V.	„ der rheinischen Dynamitfabrik Opladen bei Köln	16,6	Erzeugung nach Mowbray, aber ohne Lufteinfuhr.

Wien im Juli 1874.

Die Zuckerbestimmung der Rüben.

Von

Dr. A. Heintz.

Die Bestimmung des Zuckers in Rüben ist entweder eine directe, welche aus einer gewogenen Quantität Rüben allen Zucker zu gewinnen sucht und denselben in diesem Auszug feststellt, oder eine indirecte, nach der in einfach ausgepresstem Safte der Zuckergehalt, und im Rübenbrei der «Saftgehalt» bestimmt wird.

In letzterem Falle bestimmt man z. B. durch vollkommenes Auswaschen einer gewogenen Menge Rübenbrei das in Wasser unlösliche «Mark», und setzt Saft = Rübe minus Mark. — Oder aber man bestimmt — wie A. Müller, Grouven und Stammer vorgeschlagen haben — durch den Trockenverlust wieviel Procent Wasser 1) der aus-

gepresste Saft = S, 2) die nicht ausgepresste Rübe = s, enthalten, und nennt $\frac{s}{S}$. 100 den Saftgehalt. Beide indirecten Methoden beruhen auf der naturgemässen Definition: Saft ist die Gesammtmenge des in den Rübenwurzeln enthaltenen Wassers plus allen darin gelösten oder löslichen Stoffen. Dass beide bei hinlänglicher Sorgfalt zu übereinstimmenden Resultaten führen können, zeigen die Angaben von E. Schulze. Jener Definition werden beide Verfahren gerecht.

Aber nun knüpft man daran sofort die Hypothese, dass dieser gesammte Saft in seiner procentischen Zusammensetzung, speciell also in seinem Zuckergehalt, genau übereinstimmt mit der Saftprobe, welche abgepresst und polarisirt wird.

Direct in den Rüben wurde der Zucker bereits von Marggraf, Bley, Pelouze und Péligot zu bestimmen gesucht; unter anderem analysirte man den alkoholischen Extract vorher getrockneter Rüben. Aber es stand jenen älteren Experimenten nicht das vervollkommnete Polarisationsverfahren unserer Zeit zu Gebote. — Dagegen ist es Usance geworden, den nach der indirecten — der Saftgehaltsmethode — berechneten, oder auch schablonenhaft angenommenen, Zucker den Ausbeuteberechnungen zu Grunde zu legen. Da trat während der letzten Jahre Ferd. Jizinsky in seinen umfangreichen Arbeiten für directe, polarimetrische Zuckerbestimmung auf. Er nennt p die Polarisation der Rübe, P jene des Saftes, $\frac{p}{P}$. 100 den Saftgehalt der Rübe. Mit Recht wird von ihm der Schwerpunkt in den Zuckergehalt gelegt; bei ihm ist jedoch Saft der Theil der Rübe, welcher durchschnittlich ebensoviel Zucker enthält als der ausgepresste Saft. Den Anforderungen dieser Definition entspricht die analytische Ausführung; dieser selben Definition und keiner anderen muss aber der Werth des Saftfactors entsprechen, welcher zur Berechnung des Zuckergehalts der Rüben aus dem des abgepressten Saftes benutzt wird. Nun haben aber die bisherigen Versuche bewiesen, das $\frac{p}{P}$. 100 stets kleiner ist als $\frac{s}{S}$. 100. Folglich hat die Gesammtmenge des in den Rüben enthaltenen Wassers plus allen darin gelösten Stoffen einen durchschnittlich geringeren Zuckergehalt als der ausgepresste Saft, und ist der nach indirecter Methode berechnete Zuckergehalt der Rübe zu hoch. Obgleich nun diese Resultate übereinstimmen mit den Folgerungen, welche die endos-

motischen und physiologischen Gesetze bei der Zuckerrübe verlangen, so vollkommen widersprachen und widerlegten sie einen Trugschluss, in welchem man eben jene Gesetze nicht berücksichtigte, denen doch Organismen wie die Zuckerrübe unleugbar zu gehorchen haben.

Hinsichtlich der physiologischen Erklärung ist es nach Sachs*) gewiss, dass die Rübenwurzel nicht von einem überall homogenen Saft durchtränkt sein kann. Nicht nur die Zellwände enthalten gewiss als Durchtränkungsflüssigkeit einen weniger zuckerhaltigen Saft, sondern auch die eiweissreichen Zellen der Gefässbündel werden gewiss weniger Zucker enthalten, als das Parenchym. Dazu kommt, dass wir alle Ursache haben zu der Annahme, dass der das Protoplasma der Parenchymzellen durchtränkende Saft weniger Zucker enthält, als der eigentlich sogenannte Zellsaft, der die Zellräume in Masse ausfüllt.

Betreffs der hierher gehörigen endosmotischen Versuche sei nur Folgendes erwähnt. J. v. Liebig constatirte in den vierziger Jahren, dass trockene thierische Membran in derselben Zeit weniger Kochsalzsolution als Wasser in sich aufnimmt. — Ludwig tauchte Stücke trockener Blase in eine Lösung von Kochsalz oder Glaubersalz und liess sie sich damit durchtränken; die von ihnen aufgenommene Lösung wurde weniger concentrirt, als die ihnen angebotene. Dann presste er die imbibirte Blase aus. Die ausgepresste Flüssigkeit war concentrirter, d. h. salzreicher und wasserärmer, als der durchschnittliche Gehalt der von der Blase aufgenommenen Lösung. Hieraus folgt, dass 1) die Anziehung der von Ludwig untersuchten Membran zum reinen Wasser grösser ist, als zu dem darin aufgelösten Salze, 2) dass in Folge dieser Anziehung die Concentration der Lösung in einem molekularen Canal der Membran mit der Entfernung von den Wänden dieses Canals wächst. Da aber die imbibirte Flüssigkeit im centralen Theile eines solchen Canals auch überhaupt schwächer angezogen wird und sich darum leichter auspressen lässt, so besitzt die ausgepresste Lösung eine höhere Concentration, als die in der Blase zurückgehaltene.**)

Schönbein fand 1861, dass mit wenigen Ausnahmen Wasser den in ihm gelösten Stoffen auf capillarem Wege voraneilt. — Im selben Jahre veröffentlichte Willibald Schmidt interessante Untersuchungen

*) Briefliche Mittheilung.

**) Baranetzky, Diosmotische Untersuchungen (Poggendorff's Ann. B.147.)

über die Filtration verschiedener Lösungen unter Druck durch Häute und zwar Herzbeutelmembran; im Allgemeinen eilte das Wasser auch hier dem gelösten Stoffe durch die Molekularporen voran, so zwar, dass bei Gummi arabicum unter Umständen das Filtrat nur den dreizehnten Theil des mittleren Gehalts der aufgegebenen Lösung zeigte. Aber bei einigen Lösungen entschiedener Krystalloide blieb die Concentration vor und nach dem Filtriren nahezu gleich. Jamin, Jolly, Brücke, Graham, Hofmeister, Hoppe-Seyler, Traube in Breslau und Baranetzky, welche ähnliche Untersuchungen anstellten, können hier nur genannt werden. — Merkwürdig ist ferner der von Sachs angeführte mit dem Mark von Senecio umbrosus*) gemachte Versuch. Isolirte Marktheile verlängerten sich, in einem Glasrohr verschlossen, um mehrere Procente. Die inneren Markzellen schienen hierbei den äusseren energisch Wasser zu entziehen und eine kräftige Gewebespannung zu erzeugen. Nach alledem wird nur noch der einzige Einwand gemacht werden können: Das mag bei all den verschiedenen Membranen ganz richtig sein, zwingt aber noch nicht zu der Ueberzeugung, dass dem entsprechend zwischen den Zellhäuten und dem Zellsaft der Rübenwurzeln ein analoger Unterschied im Zuckergehalt stattfindet. Diesem Einwurf begegne ich mit folgenden Experimenten.

Aus lufttrockenem Rübenmark und einer reinen Zuckerlösung von bekanntem Gehalt denke man sich künstlichen Rübenbrei hergestellt. Gesetzt nun, derselbe enthielte Wasser und Zucker proportional vertheilt, so muss der unter allen nöthigen Vorsichtsmaassregeln wieder abgegossene oder ausgepresste Saft denselben Zuckergehalt wie vorher haben. Werden hingegen die oben angedeuteten Sätze von quellungsfähigen Zellwänden des Rübenmarks befolgt, so wird dem zugesetzten Saft mehr Wasser als Zucker entzogen, folglich muss wieder abgezogener Saft nachher quantitativ zuckerreicher sein! Es wurde fein geriebener Rübenbrei wiederholt abwechselnd mit Wasser ausgekocht und ausgepresst, zuletzt abgesüsst und getrocknet, er enthielt noch 12,5 Procent hygroskopische Feuchtigkeit. In einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel wurde dies Mark mit einer (halbnormal) Lösung von 130,24 Gramm Raffinade (0,3 pCt. H_2O, — 0,1 pCt. Nichtzucker, — 99,6 pCt. Zucker) im Liter getränkt in dem Verhältniss, dass auf 1 Gramm Mark 20 CC. Lösung kamen. Dann wurde die verschlossene Flasche 16 Stunden sich selbst überlassen, das

*) Sachs, Lehrbuch der Botanik, 3. Aufl. 1873. S. 713.

Ganze nochmals geschüttelt, der abgegossene Saft bei möglichstem Luftabschluss rasch filtrirt und polarisirt; er ergab 53,9 Grad gegen 49,8 Grad vorher. Eine Portion gleichen Rübenmarks von 11,4 pCt. Feuchtigkeit mit Normalzuckerlösung im Verhältniss von 1 Gramm zu 20 CC. gemischt und ohne Verzug weiter behandelt wie oben, ergab 104,6 Grad gegen 99,8 Grad vorher.

Ferner wusch ich in beschriebener Weise gereinigtes Rübenmark noch mit Alkohol und Aether, trocknete auf dem Wasserbade und ververwandte das Mark mit 11,0 pCt. Feuchtigkeit, jedoch nun in dem Verhältniss, dass auf 1 Gramm Mark 40 CC. Saft kamen. Bei einem Versuch mit Halbnormalsolution und 16stündiger Einwirkung wurde der zuerst freiwillig ablaufende Saft (ca. $^1/_4$ des ganzen) und dann die abgepresste Hauptmenge untersucht; jener polarisirte 50,4 Grad, diese 51,0 Grad gegen 49,8 vorher. Ein Versuch mit 40 CC. Normalsolution auf 1 Grm. Mark und nur viertelstündiger Dauer ergab für den freiwillig ablaufenden Saft (ca. $^1/_4$ des ganzen) eine Polarisation von 100,7 Grad; für das ausgepresste Hauptquantum eine solche von 101,6 Grad, gegen 99,8 Grad vorher.

Die beobachtete geringere Concentration des freiwillig ablaufenden Saftes im Vergleich zum ausgepressten liesse sich wohl durch gewöhnliche Capillarität erklären; da sie aber mit der Quellung der Zellmembran, mit der Imbibition nichts zu thun hat, gehe ich jetzt nicht weiter darauf ein, und bemerke es nur nebenbei.

Ferner wurde gemischt, 2,1 Gramm Mark mit 7,0 pCt. Feuchtigkeit und 56,7 Gramm Halbnormallösung und in gut verschlossener Flasche an einem dunklen kühlen Ort acht Tage aufbewahrt; daneben noch eine Probe des verwendeten Saftes, wie ich überhaupt die angewandte Lösung erst mit der verarbeiteten polarisirt habe, so dass beide immer gleich lange standen. Nach der Polarisation hatte der ursprüngliche Saft 12,35 pCt. Zucker, der vom Mark wieder ausgepresste 12,65 pCt. Zucker. Nach der indirecten Methode hätte sich nun — aus $\frac{s}{S}100 = 97,05$ — der Zucker auf 12,28 pCt. der Gesammtmenge oder 7,221 Gramm berechnen müssen. Wirklich vorhanden sind aber nur 7,002. Hätte ich also in anderem Sinne experimentirt und nicht direct die vorhandene Zuckermenge gekannt, so musste ein unfindbarer, aber ungeschehener Verlust von 3,03 pCt. der angeblich theoretischen aber falsch berechneten Zuckermenge notirt werden.

Man wird wohl einsehen, zu welchen Irrthümern es führen kann, wenn der Imbibition keine Rechnung getragen wird. Dass wir es in den beschriebenen Fällen etwa mit einem neben dem Zucker noch rechtspolarisirenden Körper zu thun hätten, lässt sich nicht annehmen; wie sollte derselbe, nachdem er ca. 12stündigem Auswaschen und Auskochen mit ca. 100facher Menge Wasser, die mindestens 10mal erneuert war, widerstanden, nun auf einmal innerhalb einiger Minuten von so wenig Zuckerflüssigkeit gelöst werden? Invertzucker oder ähnlich auf Fehling'sche Lösung reagirende Stoffe waren auch in keinem Falle nachzuweisen; nur der letztbeschriebene Versuch von achttägiger Dauer lieferte aus dem schwach opalisirenden Saft mit Fehling'scher Lösung einen so geringen Niederschlag, dass demselben ein- bis zwei Hundertstel Proc. Invertzucker entsprechen konnten.

Den in der Natur gegebenen Verhältnissen sind die positiven Versuche so viel wie möglich und erforderlich, nachgebildet; eine lebendige Zelle hat noch kein Mensch fabricirt. Die mikrochemisch quantitative Analyse ist aber auch weit entfernt, bei so subtilen Fragen zuverlässig dienen zu können. Immerhin müssen die beschriebenen Erscheinungen Berücksichtigung finden bei der Kritik der sogenannten unfindbaren Verluste des Fabrikbetriebes.

Stettin, im April 1874.

Apparat zur schnellen Wasserbestimmung in hygroskopischen organischen Substanzen.

Von

A. Gawalovski.

(Hierzu Fig. 1 und 2 auf Taf. IV.)

Die übliche Entwässerung organischer Substanzen, behufs quantitativer Analyse, im Gay-Lussac'schen Trockenschrank ist bekanntlich nur dann anwendbar, wenn es sich um 100° C. Wärme handelt. Höhere Temperaturen werden sodann im Rammelsberg'schen Luftbade oder mittelst Oel- und Chlorcalciumbädern erzielt. Das Trocknen im Wasserbade beansprucht immer eine längere Dauer, das im Luftbade häufige Controle, soll nicht die Analyse durch eine plötzliche Temperatursteigerung total verunglücken.

Eine hygroskopische organische Substanz, der Rohzucker (Rohrzucker, aus Rüben oder Zuckerrohr erzeugt, vor der Umkrystallisation) spielt in der technischen Analyse eine grosse Rolle, da es sich bei Feststellung des Handelswerthes jedesmal nicht allein um den Gehalt an Rohrzucker, sondern auch um den Wassergehalt handelt. Das Unbequeme, Aufhaltende einer Trocknung im Wasserbade, sowie auf der andern Seite das Heikle einer Lufttrocknung veranlassten mich, im «Organ für Zucker-Industrie, herausgegeben von Dr. Kohlrausch, Wien 1873, XI. Jahrg., pag. 780» einen Wasserschrank zu empfehlen, der rasche Trocknung gestattet.

Da mich jedoch die praktische Nothwendigkeit zu einer noch rascheren Methode führte und diese auch für technische Analysen äusserst bequem ist, so übergebe ich selbe hier der Oeffentlichkeit. Das Princip ist das, einen 100 ^{0} C. heissen Luftstrom direct durch die zu trocknende Substanz zu leiten, zugleich aber das verjagte Wasser zu binden, um zwei Wägungen als Controle anwenden zu können.

Der Apparat besteht aus einem vor der Lampe geblasenen Kölbchen A (Fig. 1 und Fig. 2 in $^{1}/_{2}$ Grösse), welches möglichst leicht sein muss; bei β ist ein Rohr angeschmolzen, das horizontal weiter führt, nach innen des Kölbchens jedoch eine Fortsetzung in Gestalt eines kleinen, nach oben gerichteten Rohrknie's angeschmolzen hat. Als Verschluss des Halses dient ein Pipetten-artig erweitertes Rohr δ, das in den Hals eingeschliffen ist und bei ε unten etwas trichterförmig sich erweitert. Dieses Kölbchen A dient zur Aufnahme des Rohzuckers (Futterstoffe bei agriculturchemischen Arbeiten u. s. w.) und wird das Quantum nach vorangegangener Tarirung auf der Wage bestimmt; sodann wird δ in den Zucker u. s. w. eingedrückt, jedoch so, dass Luftcommunication von δ nach β bleibt; werden die beiden Rohre mit mikrochemischen Stöpseln geschlossen, so kann eine, oder so können mehrere Proben auf einige Zeit hingestellt werden, und ist eine Nachwägung, ohne dass Wasserverlust eintritt, jeder Zeit möglich.

Der trocknende heisse Luftstrom wird in einem Kochsalzbade (Fig. 1, B und Fig. 3, $^{1}/_{5}$ Grösse) erzeugt. Dies besteht aus einem Blechcylinder u, der bei w einen Stutzen hat; durch letzteren geht von oben, von v, eine Glasschlange, die mit Kochsalzlösung von 1,204 sp. Gew. umgeben ist. Diese Lösung erzeugt im Sieden eine Temperatur von 108,6 ^{0} C. Der bei a (Fig. 1) eintretende Luftstrom wird daher in B erhitzt, geht durch b, wo er über Schwefelsäure-Bimsstein streicht und trocken wird und tritt nun durch δ ε (Fig. 2) in A, durchstreicht die

zu trocknende Substanz und geht durch γ β, die Wasserdämpfe mitführend, durch das Chlorcalciumrohr D, dann durch Schwefelsäure E und gelangt endlich in die Saugflasche F, welche, ein Aspirator, diese Luftbewegung bewirkt. Die Kochsalzlösung wird in B je nach Bedarf eines Wärmegrades im Sieden oder niedriger erhalten. Um diejenige Atmosphäre, welche bei Schliessung des Apparates von e bis c in A und den Röhren enthalten ist und allenfalls feucht sein kann, zu beseitigen, lüftet man etwas e und bläst gelinde bei b Luft ein, verbindet den Schlauch bei e wieder mit D und beginnt zu trocknen. Es ist einleuchtend, dass das aus A ausgetriebene Wasser in D, allenfalls auch in E, wiedergefunden werden muss. Das herannahende Ende der Operation erkennt man daran, dass sämmtliche verdichtete Wassertröpfchen aus e (Fig. 1) in D verjagt wurden. Um eine gleichmässige Temperatur in A zu erhalten, ist selbes auf dem Tischchen mit einem (auf der Fig. der Deutlichkeit der sonstigen Anordnung halber weggelassenen) Pappeschirm umgeben, innerhalb dessen zugleich ein Thermometer anzeigt, ob wirklich der gewünschte Wärmegrad eingehalten wird, und kann darnach die Hitze in B bis zum Sieden (108,6 ° C.) gesteigert werden. Noch sei bemerkt, dass eine Wärme von nahe 104 ° C. in B in A 100 ° C. zeigt, daher auf dem Wege dahin 4 ° C. verloren gehen. Selbstredend vermindert sich diese Differenz mit der Dauer der Trocknung und allmählichen Erwärmung von C.*) Schliesslich bemerke ich, dass meine Belegarbeiten in dem Wasserverlust in A und der Gewichtszunahme in D immer Gewichtsgleichheit ergaben, die nur in einigen Fällen zwischen 0,2—0,3 Milligrm. auf 10 Grm. Zucker differirten = 0,002—0,003 %, daher Resultate, die in der Technik als vollgenügend angesehen werden müssen. Bei agriculturchemischen Futteranalysen, als Heu, gegohrenen Presslingen (selbe bei 110 ° C. unter Anwendung einer spec. schweren Kochsalzlösung getrocknet) bedingen diese Differenz auch org. Destillationsprodukte. Anhänglich sei noch bemerkt, dass ich das Wasser in F mit Oel decke.

*) Ich würde es für rationeller halten, den Luftstrom erst zu trocknen, ihn dann zu erhitzen und denselben unmittelbar in A einzuführen. R. F.

Ein Apparat, welcher gestattet, organische Flüssigkeiten mit Gasen zu behandeln ohne dass Schäumen eintritt.

Von

Dr. Richard Gscheidlen und Dr. Moritz Traube zu Breslau.

(Hierzu Fig. 4 auf Taf. IV).

Unseres Wissens existirt bis jetzt keine Vorrichtung, welche gestattet, organische Flüssigkeiten, namentlich eiweisshaltige, längere Zeit hindurch mit Gasen allseitig in Berührung zu bringen, ohne dass dieselben zum Schäumen gebracht werden. Wollte man z. B. Blut der Einwirkung irgend eines Gases aussetzen, so ist bis jetzt kein anderes Verfahren bekannt, als dasselbe entweder mit Gasen im abgeschlossenen Raume zu schütteln, wobei stets ein Theil der Blutkörperchen zertrümmert wird, oder das Gas in kleinen Bläschen durch das Blut zu leiten, was stets ein Schäumen des Blutes und eine Auflösung der Blutkörperchen im Gefolge hat. Diese Uebelstände treten bei Anwendung nachstehenden Apparates nicht auf. Es gelingt mit diesem, Blut in dünner Schicht allseitig der Einwirkung des Gases auszusetzen, ohne dass Schäumen eintritt; ausserdem gestattet derselbe die Veränderungen, welche durch das Hinzutreten des Gases verursacht wurden, durch geeignete Vorrichtungen messend zu verfolgen. Die Zusammensetzung des Apparates ist folgende:

Ein parallelwandiger, doppelt tubulirter Glascylinder A von 15 C^m Durchmesser und 28 C^m Länge ist an beiden Enden mit Korken c c gut verschlossen. Diese Korke sind doppelt gleichmässig durchbohrt. Durch die weiten Oeffnungen derselben ist eine Glasröhre d geschoben, die durch den Cylinder durchgeht; in den beiden andern kleineren Oeffnungen befinden sich 2 kurze Glasröhrchen e e. Durch die Glasröhre d ist ein eisernes Gasrohr f gesteckt, welches bei g g eingefeilt ist und auf halbmondförmigen ausgeschnittenen eisernen Platten ruht, die an die Handhaben eines grossen Bottichs B angeschraubt sind. Das Gasrohr f, auf welches die Röhre d befestigt ist, hat an 2 Stellen k k Oeffnungen, durch welche Kautschukschläuche hervorragen, die an Glasröhren l l befestigt sind, die eingekeilt in die Gasröhre f an beiden Enden derselben hervorragen. Werden die Kautschukschläuche auf die Röhrchen e e geschoben, so ist alsdann eine Verbindung der Glasröhren l l durch den Cylinder A hergestellt, die fast ganz aus Glas besteht. An die Glasröhren l l sind an den aus dem Gasrohre f hervorragenden Enden

dickwandige Kautschukröhrchen aufgebunden, die in U-förmige Glasröhren vollständig eingeschoben sind und frei münden, wie es sich des näheren aus der Zeichnung ergibt. Bei einer Drehung der in der Gasröhre f befindlichen Glasröhrchen l l dreht sich der Gummischlauch in der U-förmigen Röhre, ohne herauszutreten. An dem andern Schenkel der U-förmigen Röhre befindet sich ein durchbohrter Kork, in dem eine gebogene Glasröhre befestigt ist, um eine Verbindung mit Apparaten herzustellen, durch welche das Gas vor seinem Eintritt in den Glascylinder A wie nach seinem Austritt zu streichen hat. Um nun einen Verschluss der Verbindungen zu erzielen, sind die U-förmigen Röhren zur Hälfte etwa mit Quecksilber gefüllt, aus welchen die Gummischläuche frei hervorragen. Der Glascylinder wird durch ein kleines oberschlächtiges Wasserrad W, das wir uns aus Zinkblech verfertigen liessen und mittelst Korken m m an dem Gasrohre f befestigten, in Drehung versetzt. Das Wasser läuft aus der Wasserleitung bei R zu und bei F aus dem Bottich wieder ab. Das Gas wird entweder durch einen Aspirator oder durch einen Gasometer, der sich allmählich mit Wasser oder Quecksilber füllt, durch den Apparat geleitet.

Die Füllung des Apparates geschieht durch eine Glasröhre, die zur Capillare ausgezogen und rechtwinklig gebogen ist, welche in ein Röhrchen e gesteckt wird. Das Blut sammelt sich in dünner Schicht am Boden des Cylinders an und läuft bei langsamer Drehung stets an den Wandungen desselben herab und kommt nie ins Schäumen. Um das Blut bei Brutwärme zu halten, wird über den Glascylinder ein Zinkkasten z mit weiten Ausschnitten zweckmässig befestigt, der mit Wasser zur Hälfte gefüllt ist, das durch eine Flamme erwärmt wird.

Die Resultate, die wir mit diesem Apparat erzielten, werden wir an einem anderen Orte mittheilen. Hier sei nur erwähnt, dass sich Kaninchen- und Hundeblut bis 60 Stunden arteriell erhielt, und bei Durchleitung von atmosphärischer Luft die Auflösung der rothen Blutkörperchen erst nach 30—36stündigem Verweilen im Apparate begann.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Beiträge zur Kenntniss des Cadmiums, insbesondere zur quantitativen Bestimmung desselben.

Von

O. Follenius.

(Erste Abtheilung.)

In der vorliegenden Arbeit stellte ich mir — aufgefordert von Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. Fresenius — die Aufgabe, die wenn auch zum Theil längst bekannten und angewandten Bestimmungsmethoden des Cadmiums einer genauen Revision zu unterwerfen und zugleich eine nähere Beschreibung von den in analytischer Beziehung wichtigsten Eigenschaften derjenigen Cadmiumverbindungen zu geben, welche bei der quantitativen Bestimmung dieses Metalls zur Anwendung kommen.

Dem Gebrauch des hiesigen Laboratoriums folgend, habe ich mich der älteren Aequivalentformeln ($H = 1$; $O = 8$) und Nomenclatur bedient und lege dieser Arbeit folgende Systematik zu Grunde:

A. Bestimmung des Cadmiums als schwefelsaures Cadmiumoxyd.

B. Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumoxyd, erhalten durch Glühen von:

I. salpetersaurem Cadmiumoxyd,

II. Cadmiumoxydhydrat,

III. kohlensaurem Cadmiumoxyd.

C. Bestimmung des Cadmiums als Schwefelcadmium.

Zu meinen Versuchen stellte ich mir zunächst eine schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure Cadmiumlösung von bekanntem Gehalt dar und konnte somit alle Bestimmungen gleichartiger Cadmiumsalze in Theilen einer und derselben Lösung vornehmen. — Zur Herstellung dieser Lösungen wandte ich Cadmiumoxyd an, das durch wiederholtes Glühen von kohlensaurem Cadmiumoxyd und Auswaschen mit Wasser vollkommen rein erhalten wurde. Das Glühen des kohlensauren Cad-

miumoxyds geschah in der stärksten Hitze des Gebläsefeuers so lange, bis das Oxyd constantes Gewicht hatte. Das als Ausgangspunkt zur Darstellung des Oxyds verwandte Cadmiumcarbonat erhielt ich durch Fällen von reiner Cadmiumnitratlösung mit kohlensaurem Ammon, weil ich gefunden hatte, dass nur das aus Nitratlösung auf die eben beschriebene Art und Weise erhaltene kohlensaure Cadmiumoxyd sich durch Auswaschen vollkommen von dem anhaftenden Ammonsalz befreien lässt, was bei Anwendung anderer Cadmiumsalze nicht der Fall ist. (Vgl. kohlensaures Cadmiumoxyd Seite 292.)

Von diesem so rein erhaltenen Cadmiumoxyd wurden verschiedene Mengen genau abgewogen, in den betreffenden Säuren gelöst und jede Lösung auf 1000 CC. gebracht. In 50 CC. jeder Lösung wurde alsdann das Cadmium als schwefelsaures Cadmiumoxyd — da sich diese Bestimmungsmethode als einfachste und genaueste ergeben hat — bestimmt und so die jedesmal abgewogene Menge Cadmiumoxyd controlirt.

a. Cadmiumsulfatlösung. 4,9684 Grm. Cadmiumoxyd wurden in 300 CC. Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,19) gelöst und die Lösung auf 1 Liter mit Wasser verdünnt. In je 50 CC. dieser Lösung wurde das Sulfat nach der in A Seite 277 beschriebenen Methode bestimmt und dabei als Mittel von zwei Versuchen gefunden:

0,4036 Grm. Cadmiumsulfat = 0,2484 Grm. Cadmiumoxyd, statt der abgewogenen Menge 0,24842. Differenz = 0,00002 Grm.

b. Cadmiumchloridlösung. 4,910 Grm. Cadmiumoxyd wurden in 60 CC. Salzsäure (spec. Gewicht 1,11) gelöst und die Lösung auf ein Liter verdünnt. 50 CC. dieser Lösung mit Schwefelsäure verdampft, lieferten im Mittel zweier Versuche:

0,3990 Grm. Cadmiumsulfat = 0,2455 Grm. Cadmiumoxyd. Abgewogen wurden 0,2455 Grm., mithin Differenz = 0.

c. Cadmiumnitratlösung. 4,5889 Grm. Cadmiumoxyd wurden in einem geringen Ueberschuss verdünnter Salpetersäure gelöst, auf ein Liter verdünnt und je 50 CC. dieser Solution mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Das Resultat, als Mittel von zwei Versuchen, war:

0,3728 Grm. Cadmiumsulfat = 0,2294 statt 0,22944 Grm. Cadmiumoxyd. Differenz = 0,00004 Grm.

Die Lösungen hatten beim Stellen auf die Marke eine Temperatur von ca. 15° C. und wurde diese Temperatur auch bei jedem Abmessen eines bestimmten Volums eingehalten.

A. Bestimmung des Cadmiums als schwefelsaures Cadmiumoxyd.

Löst man Cadmiummetall, Schwefelcadmium oder Cadmiumoxyd in Schwefelsäure oder dampft man die Verbindungen des Oxyds mit flüchtigen Säuren mit Schwefelsäure ein, so erhält man schwefelsaures Cadmiumoxyd. Da die Lösung des Metalls sowie des Schwefelmetalls selbst beim Erwärmen mit Schwefelsäure nur langsam von Statten geht, so ist es zur rascheren Oxydation zweckmässig, wiederholt geringe Mengen von Salpetersäure zuzusetzen und die Lösung — bei Anwendung von Schwefelcadmium — von ausgeschiedenem Schwefel zu filtriren.

Es sind bis jetzt zwei verschiedene Arten von Verbindungen des Cadmiumoxyds mit Schwefelsäure bekannt, nämlich das neutrale und ein basisches Sulfat; über letzteres hat man jedoch bis jetzt noch sehr mangelhafte Angaben. (Siehe Seite 276.)

Das neutrale Salz krystallisirt aus seinen Lösungen je nach Umständen mit verschiedenem Krystallwassergehalte aus; v. Hauer und Kühn haben die verschiedenen Formen des krystallisirten Salzes einer eingehenden Untersuchung unterworfen und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

1) Fällt man $^1/_3$ einer Cadmiumsulfatlösung mit Kali, kocht nach Zufügen der noch übrigen $^2/_3$ der Lösung, so bildet sich ein nach der Formel $2\,(CdO,SO_3) + HO$ zusammengesetztes Salz.*)
2) Dampft man Cadmiumsulfatlösung mit Schwefelsäure — am besten so lange auf dem Wasserbad, bis keine Dämpfe mehr entweichen — zu einer concentrirten Lösung ein, oder setzt man zu einer kochenden concentrirten Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd freie Schwefelsäure, so scheiden sich warzenförmige Krystalle aus, die durch Absaugen der freien Schwefelsäure und Pressen zwischen Fliesspapier völlig rein erhalten werden. Dieselben enthalten 7,97 pCt. Wasser und entsprechen mithin der Formel: $CdO, SO_3 + HO$.**) Dieses Salz verwittert an der Luft nicht, verliert bei 100^0 C. sein Krystallwasser vollständig und verwandelt sich dabei in trocknes schwefelsaures Cadmiumoxyd.
3) Aus heissen Cadmiumsulfatlösungen scheidet sich ein Salz von der Zusammensetzung $2\,(CdO,SO_3) + 5HO$ aus in sechsseitigen Pyra-

*) Kühn, Jahresbericht der Chem. I pag. 436.

**) Kühn, Gmelin, Handbuch der Chem. 5. Aufl. Bd. III pag. 56.

miden mit abgestumpften Endecken, das bei 100° C. sein Wasser fast vollständig verliert. (H. Rose.) *)

4) Das von Stromeyer**) analysirte Salz: $CdO,SO_3 + 4HO$, sowie das von Rammelsberg untersuchte: $CdO,SO_3 + 3HO$ ***) erhielt durch die Analysen von v. Hauer †) die Formel $3(CdO,SO_3) + 8HO$. Die Eigenthümlichkeit dieser Formel veranlasste mich zu einer Bestimmung des Wassergehalts des nach Vorschrift erhaltenen Salzes, jedoch fand ich ebenfalls 18,74 pCt. Wasser, welche Menge genau der angegebenen Formel entspricht. Diese Verbindung scheidet sich beim Eindampfen einer neutralen Cadmiumsulfatlösung bis zum Krystallisationspunkt und Erkaltenlassen — am Schönsten aus einer nicht zu concentrirten Lösung beim Stehen über Schwefelsäure — nach verhältnissmässig langer Zeit in geraden rechtwinkligen Säulen aus (v. Hauer); nach eigenen Untersuchungen gehören diese Krystalle dem rhombischen System an und haben die Formen: $\infty P + \infty \bar{P} \infty + \bar{P} \infty + P$.

Den Angaben Stromeyer's entgegen ist dieses Salz luftbeständig und verliert bei 100° C. 11,78 — 11,84 pCt. = 3 Atome Wasser. In diesem Fall ist das in Rede stehende Sulfat undurchsichtig und verliert bei stärkerem Erhitzen alles Wasser ohne Verlust an Schwefelsäure. Die gesättigte wässerige Lösung dieses Cadmiumsulfats siedet bei 102° C. (v. Hauer); das feste Salz hat das spec. Gewicht 3,05 (Giesecke).††) — In Wasser ist das Sulfat leicht löslich (1 Thl. Wasser löst bei 23° C. 0,59 Thle. wasserfreies Sulfat. v. Hauer); schwer löslich dagegen in Weingeist. Deshalb scheiden auch concentrirte wässrige Lösungen von schwefelsaurem Cadmiumoxyd bei Zusatz von 96 proc. Weingeist einen sehr krystallinischen Niederschlag aus. v. Hauer spricht in diesem Fall von der Ausscheidung einer dicken, öligen Flüssigkeit, die sich jedoch bald wieder kläre; ich konnte diese Erscheinung nicht wahrnehmen und mag dieselbe wohl auf Rechnung der noch nicht völlig gemischten Flüssigkeiten gesetzt werden, in welchem Falle dann natürlich die concentrirte Sulfatlösung in Folge ihres höheren spec. Gewichts — etwa ölartig aussehend — sich unten ablagern musste; damit stimmt

*) Pogg. Ann. der Chem. u. Phys. 85 pag. 305.

**) Schweigger's Journ. XXII pag. 362.

***) Pogg. Ann. d. Chem. u. Phys. XCIV pag. 507.

†) Journ. f. prakt. Chem. 72 pag. 372.

††) Jahresbericht der Chem. 13 pag. 1.

auch das Wiederklären beim Schütteln der Flüssigkeit überein. Die aus Cadmiumsulfatlösung durch Zusatz von Weingeist erhaltenen Krystalle haben nach Rammelsberg's Untersuchungen dieselbe Zusammensetzung, wie das aus wässeriger Lösung krystallisirte Salz. — Schwacher Weingeist und Aether bringen in Cadmiumsulfatlösung keinerlei Veränderung hervor.

Das feste schwefelsaure Cadmiumoxyd ist in der Hitze sehr beständig; ein mehrstündiges Erhitzen desselben auf schwache Rothgluth hatte einen Verlust von 0,034 pCt. im Mittel zur Folge; doch möchte ich diese Gewichtsabnahme eher einem nicht ganz fehlerfreien Operiren, als einer partiellen Zersetzung des Sulfats zuschreiben. Durch weiteres Steigern der Temperatur wird das Salz zersetzt und färbt sich zunächst von ausgeschiedenem Cadmiumoxyd hellgelb, durchläuft dann verschiedene Nüancen bis braun und wird endlich bei anhaltendem Glühen über dem Gebläse dunkelschwarz. Der Uebergang von stark erhitztem, weissem, unzersetztem Sulfat zu dem durch ausgeschiedenes Cadmiumoxyd hellgelb gefärbten Produkt erfordert nur ganz geringe Temperaturerhöhung und ist mir aus diesem Grunde die Darstellung eines nach der Formel $2\,CdO, SO_3$ zusammengesetzten halb sauren Sulfats, wie es Stromeyer*) durch Erhitzen von neutralem schwefelsaurem Cadmiumoxyd erhalten hat, nie gelungen. Dass das beim Erhitzen sich bildende gelbe Produkt kein basisches Salz sein konnte, ergab sich beim Behandeln des Körpers mit Wasser; es ging nämlich in diesem Fall neutrales schwefelsaures Cadmiumoxyd in die wässerige Lösung über, während variable Mengen eines gelbbraunen Rückstandes von Cadmiumoxyd blieben; dem gelben Körper fehlte also, um eine chemische Verbindung zu sein, die ersten Erfordernisse — nämlich eine gewisse Beständigkeit und constante Zusammensetzung.

Cadmiumsulfat durch starke Glühhitze zu zerstören, erfordert bei geringen Mengen Substanz verhältnissmässig kurze Zeit, bei grösseren Massen dagegen ist ein mehrstündiges Glühen über dem Gebläse erforderlich. Das so dargestellte Cadmiumoxyd wird später nähere Beschreibung finden.

Glüht man schwefelsaures Cadmiumoxyd mit Chlorammonium oder den Chlorverbindungen der fixen Alkalien, so findet Wechselzersetzung zwischen beiden Salzen statt, es bildet sich Ammoniumsulfat resp. das

---

*) Graham-Otto: Lehrbuch der anorg. Chem. 4. Aufl. Bd. III pag. 203.

entsprechende Alkalisulfat und Chlorcadmium, das sich verflüchtigt und an den kälteren Stellen krystallinisch absetzt. Diese Umsetzung geht bei Anwendung von Chlorammonium in relativ kurzer Zeit, bei Anwesenheit von Chlornatrium dagegen erst bei hoher Temperatur und bedeutend langsamer vor sich.

In Rose-Finkener's Handbuch der analytischen Chemie (6. Aufl. II. Theil pag. 149) ist die Bestimmung des Cadmiums als schwefelsaures Cadmiumoxyd vorgeschlagen. Durch meine vergleichende Prüfung der verschiedenen Bestimmungsmethoden des Cadmiums ergab sich nun, dass wenn dieses Metallsulfat rein vorliegt, die Bestimmung als Sulfat jedem anderen Bestimmungsverfahren des Cadmiums durch Genauigkeit und Einfachheit der Ausführung vorzuziehen ist. In Nachstehendem gebe ich die Bedingungen an, welche bei dieser Methode zur Erhaltung guter Resultate erforderlich sind.

Die vollkommen reine Cadmiumsulfatlösung dampfe man in einer gewogenen Platinschale — zunächst auf dem Wasserbade — so lange ein, bis keine Dämpfe mehr entweichen. War freie Schwefelsäure zugegen, so scheiden sich während dieser Operation Krystalle von dem unter 2) Seite 274 beschriebenen Sulfat aus. Die freie Schwefelsäure wird nun vorsichtig auf dem Sandbad weggetrieben, bis das Salz vollkommen trocken erscheint. Das Verdampfen der freien Säure auf dem Sandbad führt man am besten aus, indem man die Schale mit einer überall gleich dicken Sandschicht bis fast zum Rande umgibt, dann anfangs mit grosser Flamme bis zum Beginnen des Verdampfens, von da ab aber nur mit kleiner Flamme weiter erhitzt. Auf diese Weise verdampft die Schwefelsäure ruhig und ohne Stossen und ist so die ganze Operation ohne den geringsten Substanzverlust möglich. Die trocken scheinende Masse schliesst gewöhnlich noch etwas Schwefelsäure ein, die durch Erhitzen über freiem Feuer weggetrieben werden muss. Man erhitze in diesem Fall so lange, bis sich eben keine weissen Dämpfe mehr entwickeln, lasse im Exsiccator erkalten und wäge. Durch diese erste Wägung erfährt man das Gewicht des Sulfats auf 0,5 — 1 Milligramm genau. — Das gewogene Salz wird alsdann nochmals mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, diese — wie oben angegeben — wieder verjagt und, nach dem Erkalten der Schale im Exsiccator, zunächst die bei der ersten Wägung gefundenen Gewichte, sodann erst die Platinschale auf die Wage gebracht. Da es sich jetzt nur noch um eine kleine Verschiebung des Reiters handelt, so ist die Wägung in

einigen Augenblicken genau vollendet und ist man so jeder Befürchtung überhoben, dass das Salz während des Wägens Wasser anziehe. Es ist zwar die Neigung des wasserfreien schwefelsauren Cadmiumoxyds Wasser anzuziehen sehr gering, doch erheischt eine genaue Bestimmung unbedingt diese Vorsichtsmaassregel.

Auf die eben beschriebene Weise lassen sich alle Cadmiumverbindungen mit flüchtigen Säuren in Sulfate überführen. Sollte das betreffende Salz durch Chlorammonium verunreinigt sein, so muss diese Verbindung durch wiederholtes Eindampfen mit Schwefelsäure in Ammoniumsulfat übergeführt und dieses endlich weggeglüht werden. Auf diesem Weg gelingt es, dieses Ammonsalz in Sulfat vollständig überzuführen, und so dem nachtheiligen Einfluss, den Chlorammonium durch theilweise Bildung und Verflüchtigung von Chlorcadmium auf diese Bestimmungsmethode ausüben würde, entgegen zu wirken.

Zum Beleg für die Genauigkeit der eben beschriebenen Methode habe ich eine Anzahl Versuche ausgeführt und — wie nachstehende Tabelle zeigt — fast vollkommen übereinstimmende Resultate erhalten.

No.	Angewandte Lösung.	Schwefelsaures Cadmiumoxyd		Differenz.
		Gefunden	Berechnet	
	CC.	Grm.	Grm.	Grm.
		a. Schwefelsaure Lösung.		
1	50	0,4036	0,4036	0
2	„	0,4036	„	0
3	„	0,4033	„	0,0003 —
4	„	0,4038	„	0,0002 +
		b. Salzsaure Lösung.		
5	„	0,3991	0,3991	0
6	„	0,3990	„	0,0001 —
7	„	0,3995	„	0,0004 +
		c. Salpetersaure Lösung.		
8	„	0,3720	0,3724	0,0004 —
9	„	0,3723	„	0,0001 —

Ich wandte, wie man ersieht, hierbei sowohl Lösungen von Cadmiumsulfat als auch von Cadmiumchlorid und Cadmiumnitrat an; die in beiden letzten Fällen

durch Verdampfen mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure (1,19) erhaltenen und gewogenen Cadmiumsulfatrückstände wurden jedesmal auf Chlor, resp. Salpetersäure geprüft und so gefunden, dass sich stets reines Sulfat gebildet hatte. Als Versuchslösungen dienten mir die auf Seite 273 beschriebenen Lösungen von bekanntem Cadmiumoxydgehalt.

B. Cadmiumoxyd.

Mit Sauerstoff vereinigt sich, soweit bis jetzt bekannt, das Cadmium nur zu einer einzigen Verbindung, dem Cadmiumoxyd, das aus den Aequivalentgewichten seiner beiden Elemente sich zusammensetzt.

Cd	= 56	87,5
O	= 8	12,5
CdO	= 64	100,0

Ein Cadmiumsuboxyd, wie es Marchand*) durch Glühen von oxalsaurem Cadmiumoxyd erhalten haben will, existirt nicht. Es hat sich das dafür gehaltene Produkt nach der Analyse von Vogel**) als mechanisches Gemenge von Cadmiumoxyd mit bald mehr, bald weniger metallischem Cadmium herausgestellt.

Je nach der Art und Weise seiner Darstellung zeigt das Cadmiumoxyd bald braune, bald schwarze Farbe — ist bald amorph, bald krystallinisch, und hat in diesen verschiedenen Formen stets von einander abweichende Eigenschaften.

a) Durch Glühen von Cadmiummetall im Sauerstoffstrom, sowie durch Glühen von Cadmiumoxydhydrat und Cadmiumcarbonat erhält man nach dem Erkalten ein hellbraunes, ganz amorphes Oxyd.

Das auf diesem Weg dargestellte Produkt ist in Säuren leicht löslich und zieht leicht Wasser und Kohlensäure aus der Luft an, von denen es nur durch sehr starkes Glühen zu befreien ist. Bei der Berührung des Oxyds mit Wasser wird seine Farbe — besonders beim Kochen — immer heller, bis es sich endlich vollständig und in verhältnissmässig kurzer Zeit in weisses Oxydhydrat verwandelt hat, welches dann nach und nach in kohlensaures Salz übergeht.

Wird das braune Cadmiumoxyd bis zur Rothgluth erhitzt, so wird mit steigender Temperatur die Farbe desselben immer dunkler; — war die Temperatur nicht zu hoch, so wird beim Erkalten die ursprüngliche

*) Ann. der Chem. u. Pharm. 20 pag. 181.
**) Jahresbericht für Chem. 1855 pag. 390.

Farbe wieder hergestellt, während, wenn man anhaltend über dem Gebläse geglüht hat, das dadurch schwarzbraun gewordene Cadmiumoxyd auch beim Erkalten diese Farbe beibehält. Eine krystallinische Struktur dieser geglühten Masse konnte ich hierbei nicht wahrnehmen.

b) Glüht man schwefelsaures oder salpetersaures Cadmiumoxyd, so zersetzt sich das betreffende Salz und es bleibt völlig krystallinisches Cadmiumoxyd zurück (zur vollständigen Zerlegung des Sulfats ist ein langes Glühen über dem Gebläse erforderlich). Schon mit blossem Auge lässt sich die krystallinische Struktur dieses Oxyds erkennen; das Mikroskop zeigte mir Octaëder, die wenigstens bei dem aus dem Sulfat dargestellten Oxyd einigermaassen deutlich ausgebildet waren. Die Farbe dieser krystallinischen Masse ist bei auffallendem Licht schwarz, bei durchfallendem schwarzbraun.

Werther*) beschreibt ein schön krystallinisches Cadmiumoxyd, das er in den Rissen schadhafter Zink-Destillationsgefässe erhalten hatte. Dasselbe war von schwarzbrauner Farbe und an einigen Stellen deutlich in Octaëdern krystallisirt. Eine Messung derselben ergab, dass einzelne Octaëderflächen mit Leucitoctaëderflächen, andere mit Hexaëder- und Rhombendodecaëderflächen combinirt waren.

Sidot**) erhielt durch starkes Glühen von Cadmiumoxyd im Sauerstoffstrom ein tiefrothes, in Hexaëdern krystallisirtes Oxyd.

Das amorphe wie das krystallinische schwarzbraune Cadmiumoxyd sind in verdünnten Säuren schwerer als das rothbraune Oxyd, in concentrirten Säuren dagegen leicht löslich. Kohlensäure und Wasser werden von beiden lange nicht so leicht absorbirt, wie von dem rothbraunen, zuerst beschriebenen Oxyd und es verlangt mithin die Bildung von Cadmiumoxydhydrat resp. Cadmiumcarbonat durch Berührung mit Wasser bei Weitem mehr Zeit.

In Wasser, in den fixen Alkalien und in den Salzen der letzteren ist das Cadmiumoxyd völlig unlöslich. Bei längerer Digestion mit genannten Agentien geht dasselbe, früher oder später, je nachdem dieselbe in der Wärme oder Kälte, mit amorphem oder krystallinischem Cadmiumoxyd vorgenommen wird, in Cadmiumoxydhydrat über, das in den eben genannten Substanzen ebenfalls unlöslich ist. Ammoniak bringt diese Umsetzung ebenfalls zu Wege, löst aber das dabei gebildete Cadmiumoxydhydrat auf.

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 55 pag. 119.

**) Zeitschrift für Chem. 1869 pag. 606.

Ganz anders wie die fixen Alkalisalze wirken Ammonsalzlösungen auf das Cadmiumoxyd ein. Dieselben werden, mit Ausnahme des Ammoniumcarbonats, in der Kälte wie Wärme in freies Ammoniak unter Bildung des entsprechenden Cadmiumoxydsalzes zerlegt. Das Cadmiumoxyd hat mithin derartig basische Eigenschaften, dass es nach längerer Digestion und bei Anwesenheit von überschüssigem Oxydhydrat das Ammon aus seinen Salzen vollständig verdrängt. In der Kälte geht diese Zersetzung ziemlich langsam, in der Wärme rasch von Statten.

Dampft man die klare, kalt bereitete Lösung von Cadmiumoxyd und Chlorammonium etwas ein und lässt erkalten, so scheiden sich krystallinische Schuppen von Chlorcadmium-Chlorammonium aus, die nach v. Hauer's Analysen*) von höchst variabler Zusammensetzung sind.

Wenn man Cadmiumoxyd durch Kochen in Chlorammoniumsolution löst, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung kleine Krystalle von Chlorcadmium-Chlorammonium aus, denen v. Hauer**) die Formel $CdCl + 2NH_4Cl$ gibt.

Das Cadmiumoxyd ist eines der am leichtesten reducirbaren Metalloxyde; mit der geringsten Spur einer organischen Substanz erhitzt, verwandelt es sich in Cadmiummetall, welches letztere bekanntlich sich schon bei verhältnissmässig sehr niedriger Temperatur verflüchtigt.

Das verdampfende Metall vereinigt sich, sowie es bei dieser hohen Temperatur mit Luft in Berührung kommt, sofort wieder mit Sauerstoff zu braunen Dämpfen von Cadmiumoxyd.

Es ist mithin bei Cadmiumbestimmungen, wenn dasselbe als Oxyd gewogen wird, die grösste Vorsicht dahin zu gebrauchen, dass während aller Operationen mit dem Oxyde, auch die geringste Spur organischer Substanz ausgeschlossen bleibt. Auch beim Glühen des Oxyds in Tiegeln in der Leuchtgasflamme findet man fast immer die Wände desselben theils mit Cadmium, theils mit Cadmiumoxyd überzogen. Es hat dies seinen Grund darin, dass reducirend wirkende Flammengase in den Tiegel eintreten, dort die Reduction des Oxyds zu Metall veranlassen, welches letztere sich dann verflüchtigt und an den kälteren Stellen des Tiegels als Metall, oder, wenn es auf seinem Weg bis dahin mit Sauer-

*) Journ. f. prakt. Chemie 64, pag. 477.
**) Ebendaselbst.

stoff hat zusammen kommen können, als braunes Oxyd absetzt. Es ist dies fast kaum zu vermeiden, da zur vollständigen Entfernung von Wasser und Kohlensäure eine sehr hohe Temperatur und mithin die Anwendung des Gebläses unbedingt erforderlich erscheint, bei Anwendung des letzteren aber ein Eintreten reducirender Flammengase in den Tiegel, d. h. die Berührung derselben mit dem glühenden Cadmiumoxyd nicht zu vermeiden ist.

Wenn man das Cadmiumoxyd unter Berücksichtigung der Vorsichtsmaassregeln glüht, dass keine reducirend wirkende Gase in directe Berührung mit demselben kommen können, etwa indem man die ganze Operation im trocknen Luftstrom in einer schwer schmelzbaren Glasröhre vornimmt, so bleibt das Oxyd bei einer Temperatur, so hoch wir sie mit einer Gebläseflamme erreichen können, — den oben beschriebenen Farbenwechsel ausgenommen — total unverändert; es schmilzt weder noch verflüchtigt es sich.

Nach den Versuchen von Sidot*) lässt sich dagegen das Cadmiumoxyd im Sauerstoffstrom sowohl schmelzen wie verflüchtigen. Der genannte Verfasser hat amorphes Oxyd in diesem Gasstrom in einer auf beiden Seiten mit Asbest verstopften Glasröhre geglüht, wodurch sich nach seinen Angaben Cadmiumoxyd verflüchtigte und auf dem kalten Asbest in Würfeln absetzte.

Auch Werther**) spricht in seiner Mittheilung über krystallisirtes Cadmiumoxyd von einem Produkt, welches das Aussehen hätte, als ob es sich aus geschmolzenem Oxyd beim Erstarren gebildet habe.

Beim Glühen des Cadmiumoxyds mit Chlorammonium oder Chlornatrium werden diese Chlormetalle unter Bildung von freiem Alkali und von Chlorcadmium zersetzt, welches letztere verflüchtigt wird und sich an den kälteren Stellen des dabei angewandten Apparates — bei grösseren Mengen in schönen, glänzenden Nadeln, bei kleineren dagegen als mikro-krystallinischer Beschlag — absetzt. Diese Umsetzung zwischen Oxyd und Chlormetall geht schon bei einer Temperatur vor sich, bei der noch lange nicht reines, von Wasser und Kohlensäure befreites Cadmiumoxyd erhalten werden kann.

Auch mit den Alkalisulfaten setzt sich das Cadmiumoxyd,—jedoch erst bei hoher Temperatur — in schwefelsaures Cadmiumoxyd und freies

*) Zeitschrift f. Chemie 1868, pag. 606.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 55, pag. 119.

Alkali um. Bei sehr starkem und anhaltendem Glühen im Luftstrom wird das Sulfat wieder in Oxyd und frei werdende Säure gespalten.

Auf dieses Verhalten des Cadmiumoxyds ist bei quantitativen Bestimmungen desselben die grösste Rücksicht zu nehmen, da man bei allen in Cadmiumsulfat oder Chloridlösungen erhaltenen Fällungen nie ein von Alkalisalzen freies Produkt erhält; diese den Niederschlägen anhaftenden Mengen von Salzen können alsdann, da sie erst durch wiederholtes Glühen des Oxyds und Ausziehen desselben mit Wasser sich entfernen lassen, sehr leicht zu Fehlerquellen bei den Bestimmungsmethoden des Cadmiums als Cadmiumoxyd werden.

Bei den quantitativen Bestimmungen des Cadmiums verwandeln wir in Cadmiumoxyd durch Glühen

I. das salpetersaure Cadmiumoxyd,

II. die Niederschläge, welche man mit Lösungen von freiem Alkali und solchen von Alkalicarbonaten in Cadmiumsalzlösungen erhält.

I. Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumoxyd durch Glühen von salpetersaurem Cadmiumoxyd.

Metallisches Cadmium, Cadmiumoxyd und eine Anzahl Cadmiumverbindungen lösen sich in Salpetersäure zu Cadmiumnitrat. Dasselbe krystallisirt nach Angaben von Stromeyer und v. Hauer*) in strahlig vereinten Säulen und Nadeln aus, von der Formel

$$CdO,NO_5 + 4 aq,$$

die an der Luft zerfliessen und bei 100° C. in ihrem Krystallwasser schmelzen. Wird das salpetersaure Cadmiumoxyd stärker erhitzt, so zersetzt es sich und es bleibt Cadmiumoxyd von der im vorigen Capitel beschriebenen Form und Farbe zurück.

Auf dieses Verhalten des salpetersauren Cadmiumoxyds gründete ich eine Bestimmungsmethode des Cadmiums, welche bei vorsichtigem Arbeiten vollkommen befriedigende Resultate liefert.

Ich habe in Folgendem die Bedingungen zusammengestellt, welche zur Erreichung guter Resultate erforderlich sind.

Man dampfe die Cadmiumnitratlösung in einer mit Deckel gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade so lange ein, bis keine Dämpfe mehr

*) Journ. f. prakt. Chem. 44, pag. 482.

weggehen. Das Salz schmilzt dabei — wie schon erwähnt — in seinem Krystallwasser und lässt sich deshalb auf dem Wasserbad nicht trocken erhalten. Man setze nun die Schale in ein Sandbad, umgebe sie behufs gleichmässiger Erwärmung mit einer überall gleich dicken Sandschicht bis fast zum Rand derselben und erhitze vorsichtig bei bedeckter Schale mit sehr kleiner Flamme. Es sind diese Versichtsmaassregeln unbedingt nöthig, da das in Rede stehende Salz sehr leicht spritzt.

Das Nitrat wird alsdann vorübergehend fest, schmilzt aber sofort wieder unter Zersetzung und Entwicklung von Untersalpetersäure, so dass man nach kurzer Zeit schwarzbraunes Cadmiumoxyd hat. Dasselbe glühe man noch — um sich zu überzeugen, dass alles Nitrat zerstört ist — etwas über freier Lampe und wägt.

Bei dieser Methode findet gewöhnlich ein kleiner Verlust durch Verspritzen des Salzes statt, doch beträgt derselbe in der Regel nicht mehr als 0,10—0,15 %.

Die von mir bei Ausführung dieser Methode erhaltenen Resultate, die ich hier näher beschreibe, beweisen hinlänglich die Brauchkeit derselben; es wurde hierbei die auf Seite 273 dieser Abhandlung unter C beschriebene Cadmiumnitratlösung angewandt.

Versuch I. 50 CC. der genannten Lösung lieferten nach dieser Methode statt der berechneten Menge von 0,2294 Grm. Cadmiumoxyd: 0,2291 Grm. Differenz — 0,0003 Grm. somit 99,87 Proc. —

Versuch II. In 50 CC. derselben Lösung wurden statt 0,2294 Grm. 0,2288 Grm. Cadmiumoxyd gefunden. Differenz — 0,0006 Grm. = 99,74 Proc. —

Versuch III. Aus 50 CC. der Nitratlösung wurden statt 0,2294 Grm. 0,2290 Grm. Cadmiumoxyd erhalten. Differenz — 0,0004 Grm. = 99,82 Proc. —

II. Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumoxyd durch Glühen von Cadmiumoxydhydrat.

Kali- oder Natronlauge, sowie geringe Mengen von Ammon fällen aus den Lösungen der Cadmiumoxydsalze einen weissen Niederschlag, der in einem Ueberschuss der fixen Alkalilaugen bei Abwesenheit von Ammonsalzen unlöslich, in Ammonüberschuss aber leicht löslich ist. Aus dieser ammoniakalischen Lösung fällen Kali- oder Natronlauge beim Kochen den Niederschlag theilweise wieder aus.

Dieser weisse Niederschlag ist Cadmiumoxydhydrat von der Formel

$$CdO,HO.$$

$$\begin{array}{rcl} CdO = 64 & \ldots\ldots & 87{,}67 \\ HO = 9 & \ldots\ldots & 12{,}33 \\ \hline CdO,HO = 73 & \ldots\ldots & 100{,}00. \end{array}$$

Schaffner*) hat zuerst Analysen über den Wassergehalt dieser Verbindung geliefert, indem er den aus verdünnten Cadmiumnitratlösungen durch Kalilauge gefällten Niederschlag untersuchte; er fand hierbei statt 12,33 Proc. Wasser — 12,54 und 12,83 Proc.

Ich habe, noch unbekannt mit dieser Arbeit, dieselbe Bestimmung ausgeführt und zu diesem Zweck ebenfalls Cadmiumnitratlösung mit Kalilauge gefällt. Der Niederschlag wurde so rasch wie möglich filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, in ein Luftbad gebracht und bei 100⁰ C. unter fortwährendem Durchleiten von Luft getrocknet. Der Luftstrom wurde durch Kalilauge, Natronkalk, Chlorcalcium, Schwefelsäure und endlich durch eine lange Baumwollschicht geführt und dadurch von aller Kohlensäure, Wasserdampf und Staubtheilchen befreit.

In dem vollkommen trocknen Cadmiumoxydhydrat wurde nun in verschiedenen Proben durch Glühen in einem Luftstrom, der auf eben beschriebene Art und Weise gereinigt worden war, das Wasser aus dem Glühverlust bestimmt. Das Glühen wurde anfangs über gewöhnlicher Lampe, später über dem Gebläse so lange fortgesetzt, bis das Gewicht des im Luftstrom erkalteten Cadmiumoxyds vollständig constant blieb.

Versuch I. 0,3411 Grm. Cadmiumoxydhydrat gaben beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0,0422 Grm. = 12,37 Proc. Wasser statt der berechneten 12,33 Proc. Differenz = 0,04 Proc.

Versuch II. 0,5141 Grm. Cadmiumoxydhydrat verloren beim Glühen 0,0637 Grm. = 12,39 Proc. Wasser. Differenz = 0,06 Proc.

Die geringen Mengen Kohlensäure, welche das zu diesen Versuchen angewandte Cadmiumoxydhydrat während des Filtrirens und Auswaschens anzog, alteriren die erhaltenen Resultate so unerheblich, dass mit voller Sicherheit für das Hydrat die Formel CdO,HO aufgestellt werden kann.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 51, pag. 173.

Das Cadmiumoxydhydrat fällt am Schönsten beim Kochen der ziemlich verdünnten Cadmiumlösung und Eingiessen der Kalilauge unter fortwährendem Umrühren in Form eines fein flockigen Niederschlages aus, setzt sich leicht zu Boden und kann mithin durch Decantation und darauf folgende Filtration von dem grössten Theil der Kalisalze befreit werden. Das Decantiren ist häufig und stets mit kochendem Wasser vorzunehmen, da der Niederschlag die Alkalisalze — weniger fest das freie Alkali — sehr lange zurückhält. — Führt man diese Operationen in der Kälte aus, so ist der Niederschlag viel voluminöser und lässt sich demnach auch viel schwieriger auswaschen und filtriren.

Bei der im Eingang zu diesem Kapitel B gegebenen Beschreibung des Cadmiumoxyds erwähnte ich unter Anderm auch dessen leichte Reducirbarkeit und die daraus sich herleitenden Fehler bei der Bestimmung des Oxyds. Sobald man nun bei irgend einer der vorstehend erwähnten Filtration Papierfilter zur Anwendung bringt, wird die organische Materie derselben mitunter sehr bedeutende Differenzen durch theilweise Reduction des Oxyds zu Metall und Verflüchtigung des letzteren zur Folge haben. Auch der Vorschlag, das Filter mit salpetersaurem Ammon zu tränken und dann nach dem Trocknen desselben zu verbrennen, führt nicht zu dem gewünschten Ziel. Jch wandte aus diesem Grunde bei meinen Cadmiumoxydbestimmungen zum Filtriren der Niederschläge Asbestfilter an, die in Verbindung mit einem Saugapparat und der von Dahlen*) beschriebenen Hebervorrichtung ganz erhebliche Vortheile gegenüber dem bisherigen Filtrationsverfahren gewährt. Es gestatten solche Asbestfilter nicht nur einen vollständigen Ausschluss aller organischen Materie, sondern sie erleichtern auch das Filtriren und Auswaschen der Niederschläge ganz bedeutend, machen diese Operationen gefahrloser und ermöglichen ein nach dem Trocknen erfolgendes Glühen derselben ohne jeden Substanzverlust im Luftstrom. — Der zum Filtriren dienende Asbest muss vor seiner Anwendung mit Salzsäure zur Extraction des Eisens lange gekocht und mit Wasser ausgewaschen werden. — Als Exsiccator wandte ich, da die bisher gebräuchlichen für Asbestfilter zu klein sind, einen etwa 25 Ctm. hohen und 5 Ctm. dicken Glascylinder an, der unten ungefähr 5 Ctm. hoch mit einem Gemisch von Natronkalk und Chlorcalcium angefüllt, — oben mit einer gut passenden, matt geschliffenen Glasplatte oder einem

*) Diese Zeitschrift 11, 184.

Gummistopfen verschlossen war. Auf der Füllung ruhte ein mehrfach durchbohrter Korkstopfen, auf den in einer mitten befindlichen Vertiefung die dünne Röhre des Asbestfilters zu stehen kam.

Mit Hülfe des an dem Filter angebrachten Hebers lässt sich ohne die geringste Mühe das Cadmiumoxydhydrat durch Auswaschen mit heissem Wasser bald in dem Grad rein erhalten, dass das Waschwasser beim Eindampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Geschah die Fällung in einer salpetersauren Lösung, so ist das Oxydhydrat jetzt vollständig rein; — in jedem andern Fall dagegen haften stets noch variable Mengen von Alkalisalzen an dem Niederschlag so fest an, dass sie sich auf diese Weise nicht wegbringen lassen. Man muss nun zur Entfernung derselben das Cadmiumoxydhydrat stark glühen, das gebildete Cadmiumoxyd mit kochendem Wasser so lange auswaschen, bis kein Alkalisalz mehr in Lösung geht, abermals trocknen, glühen und auswaschen und dieses so oft wiederholen, bis nach wiederholtem Glühen und Extrahiren mit Wasser durch letzteres nichts mehr gelöst wird. Erst nach häufigem Wiederholen dieser Operationen gibt das Cadmiumoxydhydrat resp. Cadmiumoxyd seine Verunreinigungen durch Alkalisalze vollständig ab, durch welches Verhalten die Bestimmung des Cadmiums auf diesem Weg äusserst umständlich ist.

Hat man nicht mehr als 0,3 — 0,4 Grm. Cadmiumoxyd in Arbeit, so lässt sich dieses wohl schon nach dreimaligem Glühen und Auswaschen mit Wasser rein erhalten, oder ist höchstens nur noch mit unwägbaren Spuren von Alkalisalzen vermischt, bei grösseren Mengen jedoch halte ich die Reindarstellung des Cadmiumoxydhydrats resp. Oxyds auf diesem Weg für fast unmöglich, — wenigstens als Bestimmungsart für viel zu langwierig.

Das in dem Asbestfilter befindliche Cadmiumoxydhydrat trockne man am besten vor dem Glühen erst bei 100° C., wodurch die grösste Menge des mechanisch anhaftenden Wassers weggeht und somit keine Befürchtung mehr obliegt, dass das Glasfilter bei stärkerem Erhitzen springt. Man verbinde darauf den dickeren Theil des Filters mittelst Stopfens und Glasröhre mit den auf Seite 285 beschriebenen Trocken- und Reinigungsapparaten, den dünneren Theil desselben mit einem Aspirator und erhitze die Substanz anfangs mit gewöhnlicher Lampe, später — und nur dann, wenn das Oxyd ganz rein vorliegt — über dem Gebläse unter fortwährendem Durchleiten eines mässig starken Luftstroms. Hierdurch wird alles Cadmiumoxydhydrat nebst den kleinen

Mengen von kohlensaurem Cadmiumoxyd, die sich während der beschriebenen verschiedenen Operationen gebildet haben, ohne den geringsten Substanzverlust in rothbraunes Cadmiumoxyd übergeführt. Man erhitze so lang, bis sich das Gewicht des Cadmiumoxyds vollkommen constant zeigt und führe die Wägungen, sowohl seiner hygroskopischen Eigenschaften als grossen Verwandtschaft zu Kohlensäure wegen, so schnell als möglich aus.

Bei dem wiederholten Glühen des Cadmiumoxydhydrats resp. Oxyds ist Rücksicht auf das Verhalten desselben beim Glühen mit den Chloralkalimetallen und schwefelsauren Alkalien zu nehmen, welches wir schon auf Seite 282 näher besprachen. Gewöhnlich tritt beim Glühen des aus salzsaurer Lösung mit Alkali gefällten Oxydhydrats ein Verflüchtigen von Chlorcadmium ein, welches sich an den kälteren Stellen des Filters in Form eines weissen Beschlags ansetzt, beim Auswaschen mit Wasser gelöst wird und dadurch einen kleinen Gewichtsverlust zur Folge hat. Alkalisulfate setzen sich bekanntlich erst bei höherer Temperatur mit dem Cadmiumoxyd um und wird das entstandene Cadmiumsulfat bei weiterem Glühen in Cadmiumoxyd und Schwefelsäure zersetzt. Da diese Wechselzersetzung auf die Bestimmung mithin ohne jeden Einfluss ist, so ist — sobald keine Cadmiumnitratlösung vorliegt — wenigstens die Sulfatlösung der Chloridlösung vorzuziehen und die Fällung in derselben bei genauen Analysen nur allein möglich. Man verwandle daher in diesem Fall das Chlorid durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfat.

In Wasser, in den fixen Alkalien sowie in ihren Salzen bleibt das Cadmiumoxydhydrat ebenso unlöslich wie in seinem Aeusseren unverändert. Ammon, wie Ammonsalze, mit Ausnahme des Ammoniumcarbonats, verhalten sich zu diesem wie zu dem Cadmiumoxyd, indem ersteres das Oxydhydrat löst, letztere durch dasselbe in freies Ammon unter Bildung des entsprechenden Cadmiumsalzes zersetzt werden. Aus den Lösungen des Cadmiumoxydhydrats in Chlorammonium scheiden sich die auf Seite 281 angeführten Doppelsalze aus.

Nicht flüchtige organische Körper, insbesondere Säuren, haben theils auf die Fällung Einfluss, theils alteriren sie dieselbe nicht. Grothe*) hat hierüber gearbeitet und das Verhalten der Cadmium-Fällungen zu diesen Körpern näher untersucht. Der genannte Verf. gibt hier an, dass Zuckerlösung und Weinsteinsäure die Ausfällung des Cadmiumoxydhydrats verhindern, Citronensäure dieselbe beeinträchtige.

*) Journ. f. prakt. Chem. 92, pag. 175.

Meine Versuche, die ich über das gegenseitige Verhalten des Cadmiumoxydhydrats zu einigen nicht flüchtigen organischen Körpern anstellte, ergaben hiergegen:

1) Weinsteinsäure verhindert die Fällung des Cadmiumoxydhydrats mit fixen Alkalien in der Kälte vollständig; in der Siedhitze fällt dagegen alles Cadmium aus. (Siehe auch Aubel und Ramdohr.*)

2) Citronensäure, Aepfel-, Bernstein- und Benzoësäure beeinträchtigen die Fällung mit Alkalien weder in der Kälte noch Wärme im Geringsten, gleichgültig, ob dieselben in geringer oder grosser Menge vorhanden sind.

3) Zuckerlösung verhindert warm wie kalt die Ausscheidung des Oxydhydrats.

Schaffner**) spricht in seiner Abhandlung über den Wassergehalt der Metalloxydhydrate von basischen Cadmiumsalzen, welche beim Fällen ganz concentrirter Cadmiumlösungen mit concentrirten Alkalilaugen entstehen sollen. Ich habe, um mir über diesen fraglichen Punkt Aufklärung zu verschaffen, ganz gesättigte Lösungen von Cadmiumsulfat, Cadmiumchlorid und Cadmiumnitrat dargestellt und diese mit einer ebenfalls sehr concentrirten Kalilösung gefällt. Die Niederschläge sind anfangs sehr voluminös, werden aber nach starkem Umrühren flockig und verhalten sich sonst ganz wie das aus verdünnten Lösungen ausgeschiedene Cadmiumoxydhydrat. Die durch Auswaschen mit heissem Wasser so weit als möglich gereinigten Niederschläge waren, wie es sich aus der Untersuchung ihrer Lösungen in Säuren ergab, durch geringe Mengen desjenigen Kalisalzes verunreinigt, dessen Säure die der ursprünglichen Cadmiumlösung war und dessen Quantität im Wesentlichen mit derjenigen übereinstimmte, welche sich auch bei einer ebenso grossen Menge von Cadmiumoxydhydrat — gefällt aus verdünnter Lösung — vorfindet.

Um die Genauigkeit und Schärfe derjenigen Bestimmungsmethode des Cadmiums zu erfahren, welche auf der Ausfällung desselben als Oxydhydrat und Wägung als Oxyd beruht, habe ich unter Berücksichtigung der verschiedenen Cadmiumlösungen eine Anzahl Versuche angestellt, die ich in Folgendem näher beschreiben will.

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. **103**, pag. 33.

) Annal. d. Chem. u. Pharm. **51, pag. 173.

a. Schwefelsaure Lösung.

Versuch I. 20 CC. der bekannten, auf Seite 273 beschriebenen Cadmiumsulfatlösung, enthaltend 0,0994 Grm. Cadmiumoxyd, wurden auf etwa 100—150 CC. verdünnt, in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und in die kochende Flüssigkeit so lange reine, kohlensäurefreie Natronlauge (spec. Gew. 1,11) unter starkem Umrühren gegossen, bis starke alkalische Reaction eintrat. Nach längerer Digestion in der Wärme und darauf folgendem Absitzen des Niederschlages wurde das Cadmiumoxydhydrat so lange mit heissem Wasser, anfangs durch häufige Decantation, zuletzt nach der Filtration auf einem vorher gewogenen Asbestfilter so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keinen Abdampfungsrückstand mehr hinterliess. Nach dem Trocknen bei 100° C. wurde das Oxydhydrat so lange und stark in einem von Wasser, Kohlensäure und Staub befreiten Luftstrom geglüht, bis das im Exsiccator erkaltete Oxyd constantes Gewicht hatte. Ich fand 0,1042 Grm. statt 0,0994 Grm. Cadmiumoxyd, mithin 0,0048 Grm. zu viel. Diese gewogene Substanz wurde nun wieder mit kochendem Wasser so lange ausgesüsst, bis dasselbe nichts mehr löste (das Filtrat gab mit Chlorbaryum eine verhältnissmässig starke Fällung) darauf wieder nach der beschriebenen Art getrocknet und gewogen. Es hatte das Cadmiumoxyd wohl um 0,0031 Grm. abgenommen, war aber doch noch 0,0017 Grm. zu schwer. Nach einem abermaligen Extrahiren mit kochendem Wasser und darauf folgendem Glühen wurden

Gefunden 0,1000
Berechnet 0,0994 Grm. = 100,60 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0006.

Das gewogene Oxyd gab an Wasser nichts mehr ab; in seiner salzsauren Lösung jedoch entstand mit Chlorbaryum eine schwache Trübung von schwefelsaurem Baryt.

Versuch II. In 20 CC. derselben Lösung wurden nach der eben beschriebenen Art und Weise 0,1033 Grm. Cadmiumoxyd gefunden. Nach der ersten Extraction mit Wasser gingen 0,0024 Grm., — nach der zweiten 0,0010 Grm. — schwefelsaures Natron in Lösung; mithin wurden

Gefunden 0,0998
Berechnet 0,0994 Grm. = 100,40 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0004.

Das Oxyd gab ebenfalls in salzsaurer Lösung mit Chlorbaryum schwache Trübung.

b. Salzsaure Lösung.

Versuch III. 20 CC. der bekannten Chlorcadmiumlösung gaben durch Ausfällen mit Natronlauge, Auswaschen, Trocknen und Glühen nach der ersten Wägung 0,0985 statt 0,0982 Grm. Cadmiumoxyd. Durch das Glühen hatte die Röhre einen dünnen Beschlag von Chlorcadmium erhalten, der sich beim Auswaschen mit Wasser in diesem leicht löste. Im Waschwasser konnten deutliche Mengen Chlor nachgewiesen werden und zeigte die starke Gelbfärbung, welche bei Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser entstand, die Gegenwart des Cadmiums an. Nach dem Auswaschen wurde das Oxyd, resp. das durch die Berührung mit Wasser gebildete Oxydhydrat, geglüht und gewogen. Die Wägung ergab 0,0975 Grm. Cadmiumoxyd. Dasselbe gab an Wasser nur noch geringe Spuren von Chlor ab und war seine salpetersaure Lösung fast frei von demselben. In der Porzellanschale, in welcher die Fällung dieses Oxydhydrats vorgenommen wurde, hafteten geringe Mengen desselben so fest an, dass sie durch Abspülen nicht auf das Filter gebracht werden konnten. Diese Theilchen löste ich in einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf und bestimmte sie nach A, Seite 277, als Cadmiumsulfat. Das Gewicht desselben betrug 0,0012 Grm., dem 0,0007 Grm. Oxyd entsprechen. Im Ganzen wurden mithin

Gefunden 0,0982

Berechnet 0,0982 Grm. = 100,00 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0.

Versuch IV. In 20 CC. dieser salzsauren Cadmiumlösung wurden nach der ersten Wägung 0,0985 Grm. — nach der zweiten

Gefunden 0,0980

Berechnet 0,0982 Grm. = 99,79 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0002.

Die salpetersaure Lösung dieses gewogenen Oxyds gab mit Silbernitratlösung nicht die geringste Trübung.

c. Salpetersaure Lösung.

Versuch V. Von der auf Seite 273 beschriebenen bekannten Cadmiumnitratlösung habe ich 50 CC. zur Fällung verwandt, da das in dieser Lösung mit Alkali erhaltene Cadmiumoxydhydrat durch Aus-

waschen ziemlich leicht und vollständig rein erhalten werden kann. In diesen 50 CC. wurden

Gefunden 0,2291
Berechnet 0,2294 Grm. = 99,87 Proc. Cadmiumoxyd.
Differenz 0,0003.

Versuch VI. In diesem Versuch wurde dieselbe Menge Cadmiumoxyd wie im vorhergehenden gefunden.

III. Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumoxyd durch Glühen von kohlensaurem Cadmiumoxyd.

Das neutrale kohlensaure Cadmiumoxyd hat die Formel CdO,CO_2 und besteht aus

CdO	= 64	74,42
CO_2	= 22	25,58
CdO,CO^2	= 86.	100,00.

Aus allen Lösungen der Cadmiumsalze fällen die Lösungen der kohlensauren Alkalien Niederschläge aus, die zum grössten Theil aus kohlensaurem Cadmiumoxyd bestehen, aber ferner noch Wasser und mehr Cadmiumoxyd enthalten, als zur Bildung eines neutralen kohlensauren Salzes erforderlich ist; sie bestehen mithin aus kohlensaurem Cadmiumoxyd und Cadmiumoxydhydrat. In diesem Verhalten der Cadmiumsalze zu den Alkalicarbonaten zeigen dieselben grosse Analogien mit den Salzen der Magnesia und ist deshalb das Cadmium auch in die Classe derjenigen Metalle zu rechnen, aus deren Lösungen Alkalicarbonate s. g. basische kohlensaure Salze fällen.

Die Menge von Cadmiumoxydhydrat, welche die auf genannte Weise dargestellten Carbonatniederschläge enthalten, ist äusserst variabel und richtet sich nach der Darstellungsweise derselben; im Vergleich mit den zu derselben Classe gehörigen kohlensauren Salzen sind die in Rede stehenden Verbindungen von weit geringerer basischer Natur.

Die ersten mit diesen Cadmiumcarbonatniederschlägen ausgeführten Analysen sind von H. Rose.*)

Derselbe verwandte zu seinen Fällungen Lösungen von schwefelsaurem Cadmiumoxyd und kohlensaurem Kali und untersuchte die in kalten und kochenden, in concentrirten wie in verdünnten Lösungen erzeugten Fällungen. Er fand dieselben folgendermaassen zusammengesetzt:

*) Journal f. prakt. Chem. 55, pag. 458.

1) $10\,CdO, CO_2 + CdO, HO + 2\,HO$: Die Formel des aus kalten, concentrirten Lösungen gefällten Carbonats.

2) $10\,CdO, CO_2 + CdO, HO + 3\,HO$: Die Zusammensetzung der aus kalter verdünnter Lösung erhaltenen Fällung.

3) $50\,CdO, CO_2 + 6\,CdO, HO + 11\,HO$: Das aus heisser concentrirter Lösung abgeschiedene Carbonat.

4) $50\,CdO, CO_2 + CdO,HO + 12\,HO$*): Die Formel des aus verdünnten heissen Lösungen entstehenden Niederschlags.

Nach Untersuchungen von Lefort**) ist das mit Alkalicarbonat gefällte kohlensaure Cadmiumoxyd nicht basisch, sondern hat die Formel $Cd\,O, CO_2 + 2\,HO$.

Dass die Fällungen von Cadmiumcarbonat basisch sind, haben mir eine grosse Anzahl hierüber angestellter Versuche auf's Bestimmteste bewiesen; dass aber die einzelnen, unter verschiedenen Umständen erhaltenen Niederschläge, den Analysen Rose's entsprechend, von ganz bestimmter und constanter Zusammensetzung sein sollen, war mir zu unwahrscheinlich, und habe ich deshalb die verschiedenen Niederschläge, welche einfach wie mehrfach kohlensaure Alkalien in Cadmiumsalzlösungen erzeugen, einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Die Analysen wurden alle doppelt ausgeführt und immer von zwei nach derselben Art und Weise dargestellten Fällungen, um daraus ersehen zu können, ob dieselben von constanter Zusammensetzung sind. Es wurden in diesen Cadmiumcarbonatniederschlägen Kohlensäure, Cadmiumoxyd und Wasser bestimmt, und zwar:

1) Die Kohlensäure, durch Absorption derselben — nach dem Trocknen durch Schwefelsäure und Chlorcalcium — in Natronkalkröhren oder aus dem Gewichtsverlust im Fresenius-Will'schen Apparat;

2) Das Cadmiumoxyd, einmal aus dem — durch Glühen des Carbonats im Luftstrom — erhaltenen Rückstande, ein andermal als schwefelsaures Cadmiumoxyd;

3) Das Wasser, aus dem bei 2) entstandenen Glühverlust nach Abzug der Kohlensäure.

Abweichend von H. Rose habe ich keine Cadmiumsulfat-, sondern eine Cadmiumnitratlösung zu den Fällungen verwandt, da nur die in

*) In der Originalabhandlung ist diese Formel in Folge eines Druckfehlers falsch angegeben: $50\,Cd\,O, CO_2 + CdO, 9\,HO + 12\,HO$.

**) Jahresbericht d. Chem. I, pag. 436.

solcher Lösung erzeugten Niederschläge nach dem Auswaschen frei von Alkalisalzen sind.

a. Fällung mit anderthalb-kohlensaurem Ammon.

Etwa 300 CC. einer neutralen Cadmiumnitratlösung — enthaltend 2,5—3 Proc. Cadmium — wurden in der Kälte mit einem kleinen Ueberschuss von anderthalbfach kohlensaurem Ammon versetzt, gekocht, filtrirt und ausgewaschen, bis ein in Schwefelsäure gelöster Theil des Niederschlags keine Salpetersäure-Reaction mehr gab und das Waschwasser ohne Rückstand verdampfte. Der Niederschlag wurde darauf bei 100⁰ C. bis zu constantem Gewicht getrocknet und von der gleichmässig gemischten und getrockneten Masse die zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile erforderlichen Mengen sofort abgewogen.

Die eben angeführte Operation wurde doppelt, d. h. in zwei verschiedenen, jedoch in Bezug auf Concentration gleichen Cadmiumnitratlösungen ausgeführt, und sind die unten stehenden Zahlen das Mittel zweier gut übereinstimmender Analysen. Ich bezeichne die eine Fällung mit α, die andere mit β.

	α	β
Kohlensäure	24,98 Proc.	24,91 Proc.
Cadmiumoxyd . . .	73,19 «	73,11 «
Wasser	1,84 «	1,95 «
	100,01 Proc.	99,97 Proc.
Cadmiumcarbonat . .	97,65 «	97,37 «
Cadmiumoxydhydrat .	0,59 «	0,74 «
Wasser	1,77 «	1,86 «
	100,01 Proc.	99,97 Proc.

Formel:

α) $152\,CdO, CO_2 + CdO, HO + 23\,HO$.

β) $113\,CdO, CO_2 + CdO, HO + 19\,HO$.

b) Fällung mit doppelt kohlensaurem Natron.

Von der zur Fällung bei a) verwandten Cadmiumnitratlösung wurden zweimal je 200 CC. in der Kälte mit einem geringen Ueberschuss einer mässig verdünnten Lösung von doppelt kohlensaurem Natron gefällt (wobei starke Kohlensäure-Entwicklung stattfand) und das Ganze darauf gekocht.

Der durch Auswaschen gereinigte und bei 100 ° C. getrocknete Niederschlag bestand aus:

	α	β
Kohlensäure	24,78 Proc.	24,80 Proc.
Cadmiumoxyd . . .	73,75 «	73,69 «
Wasser	1,47 «	1,41 «
	100,00 Proc.	99,90 Proc.
Cadmiumcarbonat . .	96,78 «	96,94 «
Cadmiumoxydhydrat .	1,99 «	1,76 «
Wasser	1,23 «	1,20 «
	100,00 Proc.	99,90 Proc.

Formel:

α) $40\, CdO, CO_2 + CdO, HO + 4\, HO$.

β) $49\, CdO, CO_2 + CdO, HO + 5\, HO$.

c) Fällung mit kohlensaurem Kali.

Die Untersuchung der mit kohlensaurem Kali aus Cadmiumsalzlösungen erzeugten Carbonate dehnte ich auf solche 1) in heisser verdünnter und 2) in kalter verdünnter Lösung erhaltene Fällungen aus. Auch hier diente eine Cadmiumnitratlösung von der bei den vorigen Fällungen angegebenen Concentration; zum Fällungsmittel wandte ich eine Lösung von Kaliumcarbonat an, die 2—2,5 Proc. des festen Salzes enthielt.

1) Heisse Fällung.

Dieselbe wurde doppelt und alle damit verbundenen Operationen in der Wärme vorgenommen. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	α	β
Kohlensäure	24,26 Proc.	24,31 Proc.
Cadmiumoxyd . . .	74,27 «	74,12 «
Wasser	1,43 «	1,54 «
	99,96 Proc.	99,97 Proc.
Cadmiumcarbonat . .	94,83 «	95,03 «
Cadmiumoxydhydrat .	4,22 «	3,92 «
Wasser	0,91 «	1,02 «
	99,96 Proc.	99,97 Proc.

Formel:

α) $19\, CdO, CO_2 + CdO, HO + 2\, HO$.

β) $41\, CdO, CO_2 + 2\, CdO, HO + 4\, HO$.

2) Kalte Fällung.

Der in kalter Cadmiumnitratlösung mit Kaliumcarbonat erzeugte Niederschlag konnte erst nach langem Auswaschen mit kaltem Wasser rein erhalten werden. Die Fällungen wurden ebenfalls in zwei verschiedenen Cadmiumlösungen von gleicher Concentration vorgenommen und hatten folgende Zusammensetzung:

	α	β
Kohlensäure . . .	23,41 Proc.	22,67 Proc.
Cadmiumoxyd . . .	73,43 «	73,92 «
Wasser	3,09 «	3,47 «
	99,93 Proc.	100,06 Proc.
Cadmiumcarbonat .	91,51 «	90,46 «
Cadmiumoxydhydrat .	6,08 «	7,00 «
Wasser	2,34 «	2,57 «
	99,93 Proc.	100,06 Proc.

Formel:

α) $13\,CdO, CO_2 + CdO, HO + 3\,HO$

β) $11\,CdO, CO_2 + CdO, HO + 3\,HO$

Die Resultate der hier vorstehenden Analysen berechtigen uns zu den Schlüssen, dass 1) die basischen Cadmiumcarbonate von keiner bestimmten chemischen Zusammensetzung sind, und 2) die mit mehrfach kohlensauren Alkalien erzeugten Fällungen bei weitem geringere basische Natur haben, als die mit neutralen Carbonatlösungen erhaltenen Niederschläge. Das mit anderthalbkohlensaurem Ammon gefällte kohlensaure Cadmiumoxyd ist fast neutral — wenigstens ist der Gehalt an Oxydhydrat nur äusserst gering — und gleicht hierin dieses Carbonat dem auf gleiche Weise erhaltenen kohlensauren Manganoxydul, jedoch lässt sich immerhin nicht — wie Lefort angibt — behaupten, dass durch irgend eine Fällung neutrales Carbonat erhalten werden kann.

Die Differenzen, welche zwischen meinen und den von Rose in den gleichen Niederschlägen erhaltenen Resultaten bestehen, können einerseits auf der variablen Zusammensetzung der Carbonate selbst, andererseits auf der Analyse derselben beruhen, da Rose Cadmiumsulfatlösung fällte und die in solcher Lösung erhaltenen Niederschläge stets mit nicht unbedeutenden Mengen von Alkalisulfat verunreinigt sind. Waren auch die zur Analyse angewandten Quantitäten der Carbonate und mit ihnen die Verunreinigungen gering, so machen doch hier bei dem niederen

Gehalt an Cadmiumoxydhydrat kleine Unterschiede in der procentischen Zusammensetzung bei der Formelberechnung grosse Differenzen aus.

Da die Fällungen des Cadmiums aus seinen Lösungen als Carbonat zur quantitativen Bestimmung desselben häufig Anwendung finden, so unterwarf ich sowohl die Fällung und Bestimmung selbst, als auch das Verhalten des Carbonats einer eingehenden Untersuchung.

Das durch die Carbonate der fixen Alkalien aus Cadmiumsalzlösungen gefällte kohlensaure Cadmiumoxyd ist im Ueberschuss des Fällungsmittels in der Kälte wie Wärme vollständig unlöslich. — Geschah die Fällung in kochender, verdünnter Lösung, so hat der Niederschlag eine feine körnige Structur, so dass er sich zum grössten Theil leicht absetzt, in geringer Menge aber in der Flüssigkeit suspendirt bleibt; dieselbe klärt sich in der That auch nach langem Stehen nicht. Auch ein wiederholtes Filtriren führt nicht zu dem erwünschten Ziel und ist dieser Umstand daran Schuld, dass sich die Fällung des Cadmiums mit kohlensauren Alkalien zur quantitativen Bestimmung desselben bei Weitem weniger als irgend eine andere Bestimmungsmethode eignet.

Der auf kaltem Weg erhaltene Niederschlag ist viel voluminöser, setzt sich aber doch leicht und vollständig ab, er lässt sich leicht abfiltriren, hält aber mit grosser Festigkeit Alkalisalze zurück. Durch kaltes Auswaschen lässt sich der Niederschlag nur erst nach sehr langer Zeit so weit von Alkalisalzen reinigen, dass das Waschwasser, ohne Rückstand zu geben, verdampft. Wollte man kaltgefällte Niederschläge heiss auswaschen, so träte derselbe Mangel wie bei heissen Fällungen ein; — Theile des Niederschlags gehen alsdann in fein vertheilter Form durchs Filter durch.

Die Niederschläge, welche in Cadmiumsulfat- und Cadmiumchloridlösungen gefällt sind, enthalten — wie schon wiederholt erwähnt — Alkalisalze. Je grösser die Menge des niedergeschlagenen Carbonats ist, je mehr Alkalisalze haften an demselben und lassen sich auch durch langes Decantiren und Auswaschen nicht extrahiren. Das Auswaschen so lange auszuführen, bis das ablaufende Wasser vollkommen rein ist, kann mithin durchaus nicht als genügendes Erkennungsmittel für die Reinheit des Niederschlags gelten; — um auf solche zu prüfen, muss ein Theil desselben in der entsprechenden Säure gelöst und die Lösung auf Schwefelsäure, beziehungsweise Chlor geprüft werden. Nur dadurch, dass man das Carbonat zu Oxyd glüht, dieses mit Wasser auswascht, abermals glüht und mit Wasser digerirt und diese Operationen so lange wiederholt, bis nach häufigem Glühen und Auswaschen mit

Wasser nichts mehr in Lösung geht, können die Alkalisalze entfernt werden.

Geschah die Fällung in Cadmiumnitratlösung, so lässt sich das so erhaltene kohlensaure Salz durch Auswaschen mit kochendem Wasser allein, nach einiger Zeit rein erhalten.

Als Fällungsmittel ist das kohlensaure Kali dem Natriumsalz vorzuziehen, da ein Ueberschuss von ersterem leichter als der von letzterem durch Auswaschen zu entfernen ist. Die Fällungen selbst nehme man in verdünnten Lösungen vor und setze das Fällungsmittel in dünnem Strahl unter fortwährendem Umrühren zu, da in jedem andern Fall das Carbonat sich in klumpigen Massen ausscheidet.

Kohlensaures Ammon fällt das Cadmium aus seinen Lösungen nicht vollkommen aus, da durch die Bildung von Ammonsalzen (mit den Säuren des betreffenden Cadmiumsalzes) Cadmium in Lösung bleibt. Der mit kohlensaurem Ammon erhaltene Niederschlag ist stets — einerlei aus welchen Salzen gefällt — durch Auswaschen mit heissem Wasser rein zu erhalten, und ist dies am leichtesten bei Fällungen aus Cadmiumnitratlösung der Fall. Aus diesem Grund ist letztgenannter Weg zur Darstellung von reinem Cadmiumoxyd, resp. Cadmiumverbindungen zu empfehlen.

Kohlensaures Cadmiumoxyd ist in allen Ammonsalzen — bald mehr, bald weniger — löslich, am leichtesten in Chlorammonium. Die Löslichkeit desselben beruht — wie auch beim Cadmiumoxyd — auf einer gegenseitigen Zersetzung; es bilden sich dabei Ammoniumcarbonat und das entsprechende Cadmiumsalz. Diese Umsetzung geht in kalter wie warmer Lösung von Statten.

In den Salzen der fixen Alkalien ist das kohlensaure Cadmiumoxyd spurenweise löslich. Nach dem Kochen dieser Verbindung mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium konnte Cadmium im Filtrat deutlich mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Nicht flüchtige organische Substanzen, insbesondere Säuren, sind auf die Fällung des Carbonats von Einfluss. Weinsteinsäure, Aepfel-, Bernstein- und Benzoësäure nehmen in kalter wie warmer Lösung geringe Mengen des Niederschlages auf; Zuckerlösung verhindert die Fällung beträchtlich. *)

Durch Glühen entweicht aus dem bei 100° C. getrockneten Carbo-

*) Siehe auch: Grothe, Journal f. prakt. Chem., 92 pag. 175.

nat Wasser und Kohlensäure und es resultirt rothbraun gefärbtes Cadmiumoxyd. Diese Zersetzung erfordert ziemlich hohe Temperatur und ist nach H. Rose*) ein Erhitzen auf wenigstens 300° C. erforderlich, um alles Wasser — noch lange nicht alle Kohlensäure — zu vertreiben. Ich fand dies bestätigt, wenn man das Glühen in einem Tiegel vornimmt. Ist in diesem Fall die Masse dick geschichtet, so werden nur die äusseren Theile leicht zersetzt und ist dann ein sehr heftiges Glühen — wo möglich über dem Gebläse — erforderlich, um auch den Kern der Masse in Oxyd überzuführen. Bei Weitem leichter und gefahrloser jedoch geht die Zersetzung vor sich, wenn man das Glühen in einem trocknen, kohlensäurefreien Luftstrom vornimmt. Hat man das kohlensaure Cadmiumoxyd durch Asbestfilter filtrirt, so gestatten diese — wie schon im vorigen Kapitel erwähnt wurde — erstens ein Glühen in dieser Art und zweitens einen Schutz des gebildeten Oxyds vor reducirend wirkenden Flammengasen. So oft ich kohlensaures Cadmiumoxyd in Tiegeln glühte, fand Gewichtsverlust durch Reduction und Verflüchtigen von Cadmium statt.

Glüht man Cadmiumcarbonat bei Gegenwart von Ammon- oder Alkalisalzen, so geht Wechselzersetzung vor sich, die wir schon in den vorigen Kapiteln kennen gelernt haben und ist dieselbe häufige Ursache unrichtiger Analysen.

In Folgendem habe ich, sowohl um die Detail's der Bestimmung selbst als auch ihre Genauigkeit zu erforschen, einige Cadmiumbestimmungen nach dieser Methode ausgeführt und hierbei die auf Seite 273 beschriebenen Lösungen von bekanntem Gehalt angewandt.

a. Schwefelsaure Lösung.

Versuch I. 50 CC. der bekannten Cadmiumsulfatlösung, enthaltend 0,2484 Grm. Cadmiumoxyd, wurden mit etwa 200 CC. Wasser verdünnt, gekocht und eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali unter starkem Umrühren zugesetzt, bis ein kleiner Ueberschuss desselben vorhanden war. Nach kurzer Digestion in der Wärme liess ich den Niederschlag absitzen, süsste ihn durch Decantation, verbunden mit Filtration, so lange aus, bis alles Alkalicarbonat und der grösste Theil von Alkalisalzen entfernt waren. Nach der Filtration durch Asbestfilter gelang es durch Auswaschen mit kochendem Wasser bald, das Carbonat so rein zu erhalten, dass Wasser nichts mehr aus demselben auszog.

---

*) Journal f. prakt. Chem., 55 pag. 458.

Das Filtrat war trüb durch suspendirte Theilchen von kohlensaurem Cadmiumoxyd, die bei der Filtration durch's Filter gingen. Dasselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, möglichst weit eingedampft, das Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt, die Flocken von Schwefelcadmium filtrirt, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure verdampft und als Sulfat nach A Seite 277 bestimmt.

Das auf dem Filter befindliche Carbonat wurde zur Vertreibung der grössten Menge Wasser zunächst bei 100° C. getrocknet, sodann unter Durchleiten eines vollkommen gereinigten und getrockneten Luftstrom's sehr stark und lange geglüht. Das Gewicht des daraus entstandenen rothbraunen Oxyds betrug 0,2675 Grm., mithin 0,0190 Grm. zu viel. Beim Ausziehen mit heissem Wasser entstand im Filtrat noch eine starke Fällung mit Chlorbaryum, und hat das so ausgewaschene, abermals getrocknete und geglühte Oxyd 0,0178 Grm. abgenommen. Nach Wiederholung derselben Operationen hatte das Cadmiumoxyd das constante Gewicht: 0,2453 Grm. Es gab dasselbe an Wasser nur noch sehr geringe, unwägbare Spuren von schwefelsaurem Kali ab und in seiner salzsauren Lösung erzeugte Chlorbaryum nur eine sehr geringe Trübung.

Die als Sulfat bestimmten Theile des Cadmiums wogen 0,0065 Grm., welcher Menge 0,0040 Grm. Oxyd entsprechen. Im Ganzen wurden mithin

Gefunden 0,2493
Berechnet 0,2484 Grm. = 100,36 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0009.

Versuch II. In 50 CC. derselben Sulfatlösung wurden bei gleicher Behandlung nach der ersten Wägung 0,2473 Grm., nach der ersten Extraction mit Wasser 0,2451 Grm., nach der zweiten 0,2447 Grm. Cadmiumoxyd erhalten. Dieses gab nach der letzten Wägung nichts mehr an Wasser ab und war auch seine salzsaure Lösung frei von Schwefelsäure.

Die im Filtrat befindlichen Cadmiumtheile wurden wie im Versuch I als Sulfat bestimmt. Dasselbe wog 0,0057 Grm., dem 0,0035 Oxyd entsprechen. Im Ganzen wurden mithin

Gefunden 0,2482
Berechnet 0,2484 Grm. = 99,92 Proc. Cadmiumoxyd.

Differenz 0,0002.

b. Salzsaure Lösung.

Versuch III. 50 CC. der bekannten salzsauren Cadmiumlösung, enthaltend 0,2455 Grm. Cadmiumoxyd, wurden mit kohlensaurem Kali gefällt, filtrirt, ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Beim Glühen zeigten sich dieselben — schon beim Cadmiumoxydhydrat beschriebenen — Erscheinungen, nämlich weisser Beschlag von Chlorcadmium an der Filterröhre und nach dem Auswaschen geringer Gehalt an Cadmium im Filtrat. Nach dreimal wiederholtem Glühen und Extrahiren mit Wasser hatte das Cadmiumoxyd das Gewicht von 0,2407 Grm. und gab die salpetersaure Lösung desselben mit Silbersolution nicht die geringste Trübung.

Das Filtrat, in welchem anscheinend beträchtliche Mengen Cadmiumcarbonat enthalten waren, wurde wie das im Versuch I erhaltene behandelt und nach geschilderter Weise 0,0068 Grm. Cadmiumsulfat = 0,0042 Grm. Oxyd erhalten. Mithin wurden

Gefunden 0,2449
Berechnet 0,2455 Grm. = 99,76 Proc. Cadmiumoxyd.
Differenz 0,0006.

Versuch IV. In 50 CC. bekannter Lösung wurden durch Fällung 0,2413 Grm. Oxyd und 0,0073 Grm. Sulfat = 0,0045 Grm. Oxyd erhalten und mithin im Ganzen

Gefunden 0,2458
Berechnet 0,2455 Grm. = 100,12 Proc. Cadmiumoxyd.
Differenz 0,0003.

c. Salpetersaure Lösung.

Versuch V. 50 CC. der bekannten Cadmiumnitratlösung gaben nach der ersten Wägung 0,2275 Grm. vollkommen reines Cadmiumoxyd. Aus dem Filtrat und den in der Schale haftenden Theilen von kohlensaurem Cadmiumoxyd wurden 0,0024 Grm. Sulfat = 0,0015 Grm. Oxyd erhalten und mithin

Gefunden 0,2290
Berechnet 0,2294 Grm. = 99,82 Proc. Cadmiumoxyd.
Differenz 0,0004.

Versuch VI. In 50 CC. derselben Lösung wurden durch Fällung 0,2261 Grm. Cadmiumoxyd — im Filtrat 0,0044 Grm. Sulfat = 0,0028 Grm. Oxyd — im Ganzen mithin

Gefunden 0,2289
Berechnet 0,2294 Grm. = 99,78 Proc. Cadmiumoxyd.
Differenz 0,0005.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Zur Spectralanalyse gefärbter Flüssigkeiten und Gläser macht W. Stein*) folgende Mittheilungen:

«Zwischen den Linienspectren glühender Dämpfe und den Absorptionsspectren gefärbter Flüssigkeiten und Gläser besteht u. A. eine fundamentale Verschiedenheit, welche bis jetzt ganz unbeachtet geblieben ist, gleichwohl aber den Schlüssel zur Erklärung dieser Absorptionsspectren enthält. Das farbige Licht glühender Dämpfe wird bei seinem Durchgange durch ein Prisma normal gebrochen, das Licht gefärbter Flüssigkeiten und Gläser erleidet keine Brechung und zwar aus dem einfachen Grunde, weil es nicht durch das Prisma hindurchgeht.»

«Der Beweis dafür ist leicht zu führen: Man stelle die gefärbte Flüssigkeit oder ein gefärbtes Glas, wie gebräuchlich, vor den Spalt des Spectroskopes, notire die Erscheinung und bringe dann die Flüssigkeit resp. das Glas zwischen Prisma und Beobachtungsrohr oder vor das Ocular des letzteren oder endlich man sehe durch dieselben nach einem auf einem Schirm projicirten Spectrum. Der Vergleich mit der ersten Beobachtung wird lehren, dass in allen vier Fällen die Erscheinung, abgesehen von etwas grösserer oder geringerer Deutlichkeit, übereinstimmt. Die drei letzten Modificationen des Versuchs beweisen unwiderleglich, dass es der Brechung wenigstens nicht bedarf. Der erste Versuch ist vielleicht nicht für Jeden sofort überzeugend, dennoch fällt es nicht schwer einzusehen, dass der Beobachter dabei durch das Spectrum hindurch nach dem gefärbten Medium sieht, dass dieser Versuch eben nichts anderes als die Umkehrung des letzten ist. Es lässt sich aber weiter auch noch aus einem aprioristischen Grunde behaupten, dass die Farbenwellen der in Rede stehenden Medien nicht durch das Prisma gehen, für's Erste ist kein plausibler Grund vorhanden, dass sie eine

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 9, 383.

Ausnahme von dem bewährten Gesetze der Brechung machen sollten und sodann unterliegt es keinem Zweifel, dass bei stattfindender Brechung die Erscheinung ein ganz anderes Aussehen haben müsste.»

«Sobald wir über diesen Punkt im Klaren sind, kann unser Urtheil über das Wesen dieser Absorptionen nicht mehr schwanken, weil es sich nun um nichts anderes, als um Farbemischungen mit ihren Folgen handeln kann.»

Der Verfasser stellt die baldige Fortsetzung seiner Mittheilungen über diesen Gegenstand in Aussicht.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Legirungen, namentlich der Legirungen von Blei und Zinn. Führt man die Bestimmung des Schmelzpunktes von Legirungen in gewöhnlicher Weise (durch Erhitzen der in einem Capillarröhrchen befindlichen Substanz in einem Bade von Oel, Paraffin, Schwefelsäure etc.) aus, so erhält man vielfach ungenaue Resultate, weil sich bei Berührung mit Luft in ziemlich hoher Temperatur an der Oberfläche Oxydationsprodukte bilden, welche weniger leicht schmelzbar sind als die Legirung und diese einhüllen oder ein Anhängen an der Glaswandung beim Eintreten des Erweichungspunktes bedingen, wodurch dann ein Zusammenfliessen der Masse oft erst eintritt, wenn der Schmelzpunkt bereits erheblich überschritten ist.

Um diese Uebelstände zu vermeiden, schlägt R. Gnehm*) folgendes einfache Verfahren vor, welches eine genaue Bestimmung sowohl des Erweichungspunktes als auch des Schmelzpunktes ermöglicht.**)

Die womöglich zu einem dicken Drahte ausgezogene oder zu einem dünnen Streifen geformte Legirung wird sorgfältig gereinigt, namentlich um alle etwa oxydirten Theile zu entfernen, dann schneidet man zwei ungefähr gleich grosse nicht allzu lange Stücke ab, biegt das eine zu einem Ringe zusammen, steckt das andere durch den Ring und biegt es dann ebenfalls zum Ringe zusammen. Einer der beiden aneinander hängenden Ringe wird dann an einem Eisendraht aufgehängt, welcher unten zu einem Haken umgebogen ist, die ganze Vorrichtung in ein Oel- oder Paraffinbad gebracht, das Thermometer richtig eingesenkt und

*) Monit. scientif. [3 sér.] 4, 424.

**) Unter Umständen, z. B. wenn es sich um Legirungen für die Sicherheitsventile von Dampfmaschinen handelt, ist es von Wichtigkeit, nicht blos den Schmelzpunkt sondern auch den Erweichungspunkt zu kennen.

nun erhitzt. Jede Veränderung ist leicht zu bemerken. Ist die Temperatur bis zum Erweichungspunkt der Legirung gestiegen, so nehmen die beiden Ringe allmählich die Form einer immer länger werdenden Ellipse an und bilden schliesslich einen senkrechten Streifen; sie lösen sich aber erst ab und fallen auf den Boden des Gefässes, wenn die Temperatur den Schmelzpunkt erreicht hat.

Der Verfasser hat nach dieser Methode die Erweichungs- und Schmelzpunkte mehrerer Legirungen von Blei und Zinn bestimmt und folgende Zahlen erhalten:

Legirungen: Zinn	Blei	Erweichungs-punkt	Schmelz-punkt
2 Thle.	5 Thle.	185° C.	189° C.
2 «	6 «	189° C.	194—195° C.
2 «	7 «	192° C.	198° C.
2 «	8 «	202° C.	208—210° C.

Filtration Schwefel suspendirt enthaltender Flüssigkeiten. Oft ist es schwierig, fein vertheilten, in einer Flüssigkeit suspendirten Schwefel durch Filtration zu entfernen. So z. B. in der Analyse, wo sich derselbe beim Abdampfen schwefelammoniumhaltiger Flüssigkeiten abscheidet. Man kann noch so oft filtriren und immer wieder ist das Filtrat milchig. Man gelangt jedoch, nach einer Mittheilung in der Pharm. Centralhalle **15**, 201, leicht zum Ziele, wenn man der Flüssigkeit 1—2 Tropfen Schwefelkohlenstoff zusetzt, tüchtig durchschüttelt und durch ein angefeuchtetes Filter filtrirt. Der Schwefel löst sich in dem Schwefelkohlenstoff auf und letzterer bleibt auf dem feuchten Filter zurück. Das Filtrat ist — namentlich nach ganz gelindem Erwärmen und einmaligem Umschütteln — vollkommen klar und ohne jeden Geruch nach Schwefelkohlenstoff.

Eine Universal-Gaslampe hat Joseph Rabs*) construirt. Dieselbe wird durch beistehende Abbildungen (Fig. 15 Seiten-Ansicht; Fig. 16 obere Ansicht) veranschaulicht.

Der Apparat besteht aus einer Combination dreier Bunsen'schen Brenner B, welche auf einem gemeinsschaftlichen Fuss F so befestigt sind, dass jeder für sich an einem besonderen Arme A als Radius im Kreise herumbewegt werden kann. Diese Arme sind an ihrem dem Brenner abgekehrten Ende mit conischen Zapfen in dem Fusse drehbar

*) Dingler's polyt. Journ. **212**, 221.

eingelassen und werden durch kleine Spiralfedern, welche innerhalb des Fusses liegen, in ihre Lager gedrückt, so dass die Verbindung dicht und doch leicht beweglich ist.

Durch diese Einrichtung lassen sich die drei Brenner sowohl in Dreiecksstellung, welche in den Figuren angenommen ist, als in gerader Linie in verschiedene Entfernungen je nach Bedürfniss bringen.

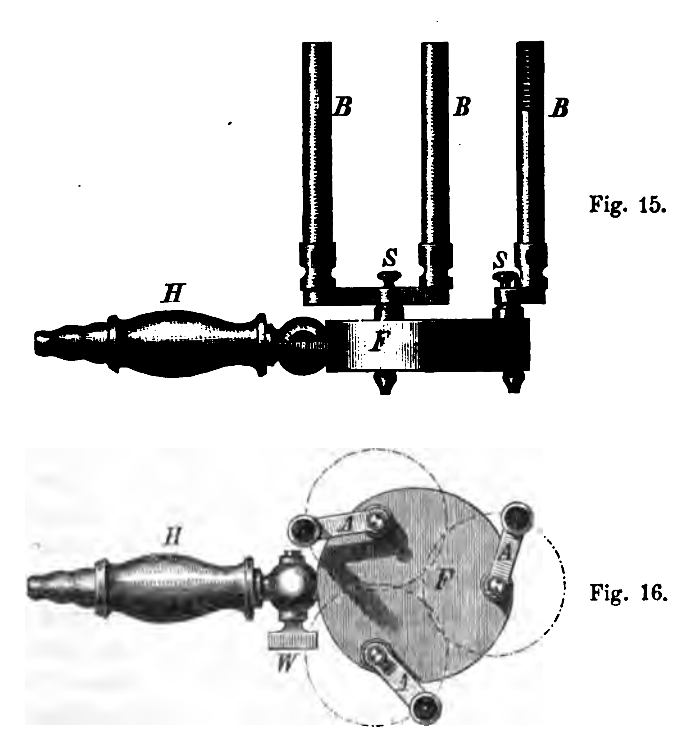


Fig. 15.

Fig. 16.

Um aber auch jeden Brenner für sich allein oder nur zwei derselben benutzen zu können, ist an jedem der Arme A — welche wie auch die Zapfen, mit denen sie in den Fuss eingelassen sind, behufs der Gaszuführung durchbohrt sind — im Drehungspunkte ein Schräubchen S angebracht, durch welches die Zuleitung für jeden Brenner mehr oder weniger geöffnet oder auch ganz geschlossen werden kann.

Der Fuss F ist ebenfalls hohl und hat einen zugleich als Gaseinströmungsrohr dienenden Handgriff, durch welchen mittelst eines Gummischlauches der ganze Apparat mit der Gasleitung in Verbindung gebracht

wird. Zum Absperren der drei Brenner zusammen ist ausserdem noch ein gemeinsamer Hahn W am Handgriffe angebracht.

Um die Rundflamme jedes Brenners sofort in eine Breitflamme verwandeln zu können, wodurch es möglich wird auch längere Gegenstände, z. B. Glühröhren, zweckmässig zu erhitzen, sind Blechaufsätze mit länglicher Mündung beigegeben, welche nur auf das obere Brennerende gesteckt zu werden brauchen. Für diesen Fall werden die Brenner in eine gerade Linie neben einander gebracht.

An den einen Brenner kann auch behufs der Anwendung eines die Flamme umgebenden Schornsteines ein Dreieck angeschraubt werden, ähnlich wie es bei gewöhnlichen Bunsen'schen Brennern der Fall ist.

Einen Apparat mit constantem Niveau zur Pipettenfüllung bei der Gay-Lussac'schen Silberprobe hat G. Sire*) angegeben.

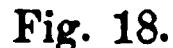
Um einige Uebelstände zu vermeiden, welche der Gebrauch der Gay-Lüssac'schen Pipette mit sich bringt, hat Stas schon früher die in Fig. 17 dargestellte Pipette an deren Stelle empfohlen. Dieselbe hat keine Hähne und wird mittelst eines Kautschukschlauches, welcher mit dem einen Ende mit der höher stehenden Vorrathsflasche für die Kochsalzlösung communicirt, mit dem anderen Ende an den unteren cylindrischen, 3—4^{mm} weiten Theil der Pipette b gesteckt wird, gefüllt. Sobald der erste Tropfen aus dem oberen zu einer stumpfen Spitze ausgezogenen Ende a in den Trichter c überfliesst, streicht man den Meniscus mit einem Schwämmchen fort, nachdem der Hahn zwischen Pipette und Vorrathsflasche geschlossen, legt den Zeigefinger der linken Hand auf die Oeffnung a, während man mit der rechten Hand das Kautschukrohr von b abstreift. Dann schiebt man die Silberlösung unter b, nimmt den Zeigefinger fort und lässt den Inhalt der nahezu 100 CC. fassenden Pipette auslaufen. Bei zu raschem Abstreifen des Kautschukrohres von der Spitze b, an deren Oeffnung eine Art Saugen entsteht, kann eine mehr oder weniger grosse Luftblase eindringen, in der Pipette aufsteigen und sich in dem oberen Theil derselben festsetzen, wo man dann eine kleine Quantität Salzlösung wieder von unten zufliessen lassen muss.

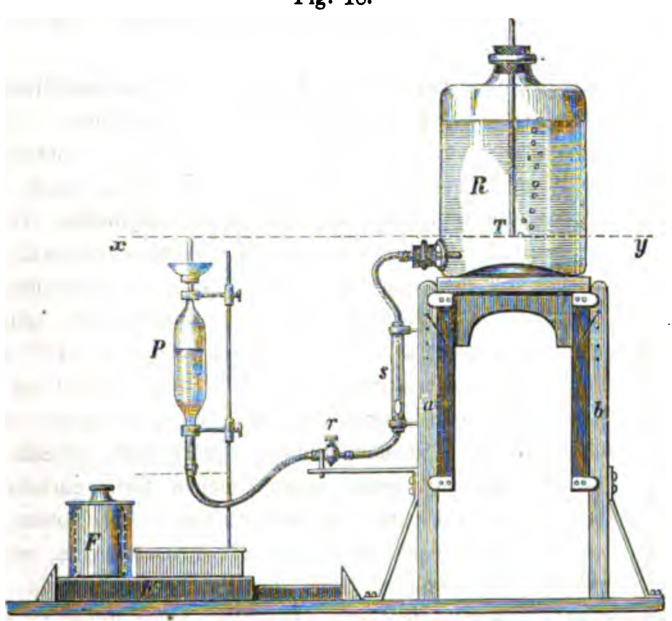
Fig. 17.

a c b

*) Ann. d. Chim. & de Phys. [4 sér.] 28, 108.

Trotz ihrer Vereinfachung gegenüber der Gay-Lussac'schen Pipette hat die Stas'sche Pipette den Uebelstand, dass nach dem Füllen die eine Hand des Manipulirenden und zumeist beide Hände desselben nöthig sind, um das Ausfliessen der Kochsalzlösung zu reguliren und das Einstehen derselben auf der Marke zu vermitteln. Während dieser Zeit kann der Probirer andere Arbeiten nicht ausführen. Um nun dadurch, dass sich die Pipette ohne die Gegenwart und die Ueberwachung des Manipulirenden füllt, eine Beschleunigung der Proben eintreten zu lassen, hat Sire einen Apparat mit constantem Niveau (Fig. 18) von folgender


Fig. 18.



Einrichtung construirt: R Vorrathsbehälter für die Kochsalzlösung von 4—5 Liter Inhalt mit der Luftzuführungsröhre T, deren tiefster Punkt, wie die Linie x y andeutet, sich in gleichem Niveau mit der Spitze der Pipette befindet. Der Behälter steht auf einer Platte, welche mittelst Zahnstange zwischen zwei verticalen Ständern a b beweglich ist und sich durch in diesen angebrachte Löcher mittelst Bolzen feststellen lässt. s Glasrohr mit Thermometer und r Hahn, eingeschaltet in das den Vorrathsbehälter und die Pipette P verbindende Kautschukrohr. Oeffnet man den Hahn, so steigt die Flüssigkeit bei dem angegebenen Stande

der Röhre T nur bis an's obere Ende der Pipette ohne überzufliessen. Damit die Flüssigkeit nicht rasch in der Pipette aufsteigt, weil sonst beim Gelangen in den engen Theil in Folge beschleunigter Bewegung ein Spritzen eintritt, gibt man dem Rohre T ein Loch von $1-1\frac{1}{2}^{mm}$ im Durchmesser.

Das Manipuliren mit dem Apparate geschieht in folgender Weise: Oeffnen des Hahnes r, Aufsteigenlassen der Flüssigkeit in der Pipette bis x y, so dass sich auf der oberen Oeffnung ein kleiner Meniscus zeigt, Auflegen der Zeigefingerspitze der linken Hand auf die Pipettenmündung, wobei der Meniscus zerdrückt wird und nun keine Luftblase einschliessen kann, Schliessen des Hahnes r mit der rechten Hand, Abstreifen des Kautschuckschlauches vom unteren Ende der Pipette, Schieben des Schlittens E mit der die Silberlösung enthaltenden Flasche F unter die Ausflussöffnung der Pipette, Entfernung des Zeigefingers von deren Mündung, Abfliessenlassen der Kochsalzlösung, Zurückschieben des Schlittens in seine Stellung, Wiederanbringen des Kautschukschlauches, Oeffnen des Hahnes r zum selbstthätigen Wiederfüllen der Pipette, während dessen die mit Kochsalzlösung versehene Flasche an ihren numerirten Platz im Schüttelapparate gestellt und durch eine neue auf den Schlitten gebrachte Flasche ersetzt wird. Das Arbeiten mit dem Apparate geht rasch und sicher von Statten.

Auf einen einfachen Bürettenverschluss macht E. Mylius*) aufmerksam. Die einfachste Schlussvorrichtung einer Bürette lässt sich durch ein Stück Glasstab herstellen, welches an beiden Enden rundgeschmolzen ist. Die Länge des massiven Glasstäbchens ist nicht grösser als die Breite eines Fingers, also etwa 8 Millimeter — 1 Centimeter. Man schiebt dasselbe mitten in die Kautschukröhre, welche am unteren Ende der Bürette übergezogen ist und bringt darunter noch das Ausflussröhrchen an. Wenn man von aussen die Stelle des Kautschukschlauches, an welcher sich das Glasstäbchen befindet, mit Zeigefinger und Daumen drückt, so bilden sich neben dem Glasstäbchen eine oder zwei Oeffnungen (Falten) durch welche die Flüssigkeit abfliessen kann. — Ich will nicht verfehlen darauf hinzuweisen, dass dieser Bürettenverschluss auch schon in der kürzlich erschienenen 4. Auflage von Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode angegeben ist.

*) Archiv Pharm. [3] 8, 151.

Ueber Platinschutztiegel. Da bekanntlich die Platintiegel bei längerem Glühen über der Gaslampe an Gewicht abnehmen, so ist man oft genöthigt nach dem Wägen eines geglühten Niederschlages den Tiegel entleeren und sein Gewicht neuerdings bestimmen zu müssen. F. Stolba*) hat deshalb Versuche darüber angestellt, ob sich nicht diese Gewichtsabnahme dadurch verhüten lasse, dass man den Platintiegel während des Glühens in einen passenden etwas grösseren Platintiegel in geeigneter Weise einschliesst und dadurch den inneren Tiegel vor der directen Einwirkung der Gasflamme schützt. Er ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Ist der äussere Platintiegel unverletzt, so kann man den inneren Platintiegel einen Tag lang im Glühen erhalten, ohne dass sein Gewicht abnimmt.

Hiebei ist es jedoch durchaus nothwendig, dass er mit einem fremden Tiegeldeckel bedeckt sei, indem auch der Tiegeldeckel einen Gewichtsverlust erleidet.

Vor dem Einbringen in den Exsiccator muss man demnach den inneren Tiegel mit seinem zugehörigen Deckel bedecken und nach dem Erkalten wägen.

Ragt der innere Tiegel etwas heraus, so erleidet man bei längerem Glühen ebenfalls einen Gewichtsverlust, der desto grösser ist, je mehr herausragt.

Das Veraschen geht in dem inneren Tiegel zwar etwas langsamer, aber sonst wie gewöhnlich vor sich, es lässt sich übrigens in vielen Fällen durch Anwendung der Methode Bunsen's am Platindrahte vornehmen.

Was den Grad der Hitze anbelangt, den man bei Glühungen über der Lampe im inneren Tiegel hervorbringen kann, so ist dieser allerdings etwas kleiner als bei Anwendung eines einfachen Tiegels, doch ist dieser Umstand von keiner Bedeutung, da man, wo es sich um hohe Hitzegrade handelt, ohnehin zum Gasgebläse etc. greifen muss.

Hingegen macht sich der chemische Einfluss gewisser Bestandtheile der Flammengase, z. B. der Schwefelverbindungen auf gewisse Verbindungen, wiewohl in geringerem Grade, ebenfalls geltend.

So konnte z. B. der Verfasser bei Anwendung des Prager Leuchtgases Kalk, kohlensaures Kali etc. keineswegs längere Zeit im Glühen

*) Sitzungsberichte der kgl. böhm. Gesellsch. d. Wissenschaften; vom Verfasser eingesandt.

erhalten, ohne kleinere oder grössere Mengen von Sulfat zu bilden, wodurch unter Umständen sehr fatale Fehler entstehen können.

Bezüglich des äusseren Schutztiegels muss bemerkt werden, dass derselbe sehr wenig angegriffen wird, wenn man ihn nur zeitweilig putzen und mit einem Polierstein glätten lässt, da sich alsdann weniger leicht Kohlenstoffplatin bildet.

Der Verfasser hat es auch versucht, als Platinschutztiegel solche anzuwenden, welche durch Risse an dem Boden oder den Seiten zu den gewöhnlichen Anwendungen untauglich waren, indem er an diese Risse eine doppelte Schicht Platinblech passend anlegte. Für Glühungen, die nicht allzulange dauern, können solche Tiegel in der That den gewünschten Zweck leisten, dauert jedoch das Glühen viele Stunden, so wird der innere Platintiegel an den betreffenden Stellen etwas angegriffen.

Der Nutzen, den ein Platinschutztiegel bei allen Glühungen über Leuchtgas leistet, ist nach des Verfassers Ansicht ein so grosser, dass er seit längerer Zeit keine derartige Operation mehr im ungeschützten Tiegel vornimmt.

Einige Apparate, nämlich einen selbstwirkenden Aussüss-Apparat, einen Exsiccator zu Entwässerungen im luftverdünnten Raume ohne Anwendung der Luftpumpe und einen Apparat zur Filtration mit Druck hat A. Gawalovski*) beschrieben. Ich muss bezüglich derselben auf die Originalabhandlungen verweisen.

Zur Aufbereitung von Uranrückständen empfiehlt E. Reichardt**) neuerdings ein Verfahren, welches sich auf die Trennung der Phosphorsäure vom Uranoxyde mittelst Magnesiamixtur gründet. Der Verfasser zieht diese Methode den früher von ihm (diese Zeitschrift 8, 116) und W. Jani (diese Zeitschrift 11, 71) für den gleichen Zweck empfohlenen entschieden vor.

Die betreffenden Uranrückstände werden durch Erhitzen mit concentrirter roher Salzsäure gelöst, wobei man durch Zusatz von wenig chlorsaurem Kali oder von Salpetersäure etwa vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überführen kann. Das etwas verdünnte Filtrat wird dann erwärmt und so lange Soda zugefügt, bis eine klare Lösung erzielt wird, in welcher die geringen Mengen abgeschiedenen Eisenoxydes u. s. w. noch

*) Poggendorff's Annal. d. Phys. u. Chem. **151,** 630, 631 und 632.

**) Archiv d. Pharm. 1873. Vom Verfasser eingesandt.

schweben. Man filtrirt neuerdings und fügt zu dem Filtrate eine klare Mischung von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak im Ueberschuss; in der Regel ist ein Zusatz von noch etwas Chlorammoniumlösung zur Klärung der Flüssigkeit zweckmässig. Man lässt nunmehr, wie gewöhnlich, die phosphorsaure Ammon-Magnesia sich absetzen, filtrirt nach 12—24 Stunden ab, prüft, ob sämmtliche Phosphorsäure entfernt ist und säuert dann das Filtrat mit Salzsäure an. Durch längeres Erwärmen wird sämmtliche Kohlensäure entfernt und das Uranoxyd zuletzt aus der noch warmen Flüssigkeit durch Zufügen von Ammoniak bis zum schwachen Vorwalten desselben gefällt. Das Uranoxydhydrat lässt sich leicht auswaschen, zuletzt vielleicht unter Zusatz von etwas Salmiak, und kann sofort wieder in Essigsäure gelöst werden. Man fügt in der Regel ein zu starkes Uebermaass der Magnesiamischung zu, jedoch kann die etwaige Fällung der Talkerde durch Ammoniak durch Zusatz von noch etwas Salmiak verhindert werden, wie durch die leicht zu beobachtende Vorsicht, dass kein grösseres Uebermaass von Ammoniak zur Abscheidung des Uranoxydhydrates zugefügt wird, als eben dazu nothwendig.

Gut getrocknete Uranrückstände von der Phosphorsäurebestimmung ergaben dem Verfasser bei dieser Scheidung der Phosphorsäure wiederholt die aus der annähernden Berechnung sich ergebende Menge Uranoxyd.

Als bequemstes Verfahren zur Darstellung des Kupferchlorürs empfiehlt Karl Heumann*) das folgende.

Man mische 14,2 Theile pulverisirten Kupferoxydes mit 7 Theilen gewöhnlichen Zinkstaubes sehr innig und trage das Gemenge in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in rohe concentrirte Salzsäure ein, die sich in einem Becherglase befindet. Beim jedesmaligen Eintragen findet heftiges Zischen in Folge der energischen Reaction statt, wobei, wenn mit zu grossen Mengen gearbeitet wurde, auch Uebersprudeln der Flüssigkeit eintreten kann. Man fährt mit dem Eintragen so lange fort, bis sich ein weisser Niederschlag von Kupferchlorür zu bilden beginnt, dann fügt man neue Salzsäure zu, trägt wieder von der Mischung ein u. s. f., bis diese allmählich ganz verbraucht ist. Zuletzt giesst man, wenn sich weisses Pulver abgeschieden haben sollte, nochmals Salzsäure zu, lässt die braungelbe Flüssigkeit sich einige Augenblicke klären und giesst sie, ohne den geringen aus metallischem Kupfer bestehenden Niederschlag

---

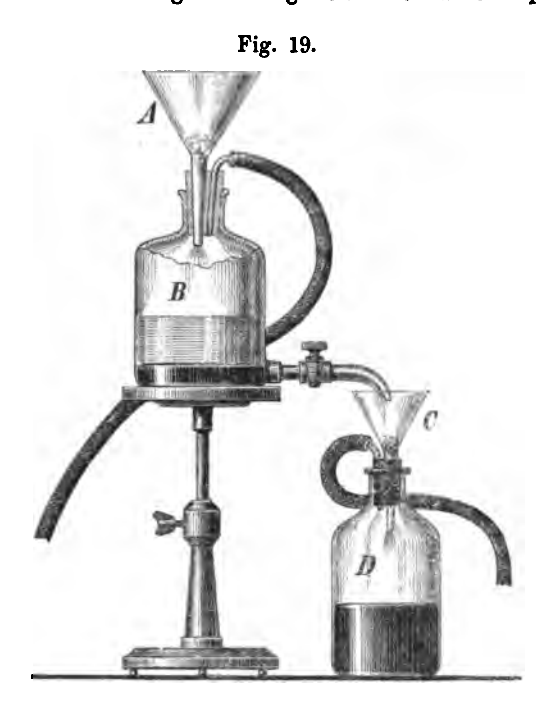
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 7, 720.

aufzurühren, in einen Kolben, der hierauf mit ausgekochtem Wasser bis oben angefüllt und verkorkt wird.

Das Kupferchlorür scheidet sich alsbald als schneeweisses Krystallpulver aus, das, um es ganz rein zu erhalten, noch mit destillirtem Wasser gewaschen und im Dunkeln getrocknet werden muss.*)

Zur Reinigung des Quecksilbers bedient sich Albert R. Leeds**) des durch Fig. 19 dargestellten einfachen Apparates. A ist ein Glastrichter, welcher 5—10 Pfund Quecksilber fasst, sein Ablaufrohr geht durch den Stopfen der Flasche B und ist dicht unter demselben abgeschnitten. Das Ablaufrohr wird mit Baumwolle gefüllt. Durch die zweite Bohrung des Stopfens geht ein kurzes, oben rechtwinklig gebogenes Rohr, welches durch einen Kautschuck schlauch mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung steht. Die Flasche B ist zu zwei Dritttheilen mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil Säure und 4 bis 5 Theile Wasser) gefüllt. Das in den Trichter A gegossene Quecksilber durchläuft in zahlreichen Kanälen die Baumwolle und gelangt in Gestalt eines feinen Regens in die Säure, welche die fremden Metalle auflöst, während das

Fig. 19.



---

*) Das angegebene Mischungsverhältniss ist aus der Umsetzungsgleichung $2CuO + Zn + 2HCl = Cu_2Cl + ZnCl + 2HO$ entnommen, doch enthält das Gemenge, weil auch etwas Wasserstoffgas entwickelt wird, einen kleinen Ueberschuss an Zink, der nicht überschritten werden darf, weil sonst das Kupferchlorür noch weiter zersetzt und auch metallisches Kupfer abgeschieden wird.

**) Am. Chemist. 4, 389.

nun gereinigte Quecksilber sich am Boden der Flasche ansammelt, von wo es durch einen gläsernen Hahn in den Trichter C läuft. Dort wird es abermals durch eine Schicht Baumwolle gesaugt und gelangt dann getrocknet in die Flasche D.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Dissociation der wasserhaltigen Salze hat G. Wiedemann*) Versuche angestellt, auf die hier nur hingewiesen werden kann. Die Versuche sind ausgeführt worden mit schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Zinkoxyd, schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Kobaltoxydul und schwefelsaurem Nickeloxydul.

Ueber die Spectra des Kohlenstoffs, Bors, Siliciums, Titans und Zirkoniums haben L. Troost und P. Hautefeuille**) Untersuchungen angestellt.

Die Verfasser haben durch Fluorbor, Fluorsilicium und die Dämpfe der Chloride von Kohlenstoff, Bor, Titan und Zirkonium den Inductionsfunken gehen lassen, die verschiedenen Spectra verglichen und das ihnen Gemeinsame, welches dem Chlor zukommt, eliminirt um zu untersuchen, ob sich durch das vergleichende Studium der Spectra nicht hinsichtlich der relativen Intensitäten der Strahlen und ihrer verschiedenen Brechbarkeit ähnliche Analogien wie hinsichtlich der anderen Eigenschaften dieser Elemente zeigen würden. In Betreff der Einzelheiten verweisen wir auf die Originalabhandlung und geben hier nur die Schlussfolgerungen, welche die Verfasser aus ihren Versuchen ziehen:

1) Beim Uebergange vom Kohlenstoff zum Zirkonium, d. h. von den Metalloiden zu den Metallen, begegnet man Strahlen, deren Brechbarkeit immer stärker wird. Die Spectra hören auf an der violetten Seite bei den Theilstrichen 105 für Kohlenstoff, 115 für Bor, 120 für Silicium, 135 für Titan und 135 für Zirkonium. Uebrigens fangen sie nahezu an derselben Stelle auf der Seite der rothen Strahlen an.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. (N. F), 9, 338.

**) Compt. rend. 78, 620.

2) Jedes der Spectra zeigt 3 Maxima der Lichtintensität, gebildet von Gruppen glänzender Streifen, welche das Spectroskop der Verfasser nicht immer gut trennen konnte.

3) Beim Uebergang vom Kohlenstoff zum Zirkonium gehen die 3 Maxima mehr und mehr nach dem Violett hin, das am wenigsten brechbare Maximum ist das des Kohlenstoffs, in der Mitte zwischen D und E, im Spectrum des Bors correspondirt es mit der Linie E, in dem des Siliciums liegt es zwischen E und F, in dem des Titans zwischen F und G nahe bei F, in dem des Zirkoniums endlich in dem Raum zwischen H und L.

Zur quantitativen Bestimmung des Lithions mit dem Spectralapparate bedient sich P. Truchot*) eines Verfahrens, das auf der Vergleichung der Intensität und Dauer der Lithionlinien beruht, welche gleiche Quantitäten der zu untersuchenden und einer Lithionlösung von bekanntem Gehalte liefern.

Man stellt sich zunächst Normallösungen von Chlorlithium dar, welche im Liter z. B. 5, 10, 15 bis 40 Milligramme dieses Salzes enthalten. Ein feiner Platindraht wird an seinem Ende spiralförmig zusammengerollt, so dass er einen kleinen Hohlcylinder bildet, welcher, in eine Flüssigkeit getaucht, stets Tropfen von gleicher Grösse aufnimmt. Man taucht den Draht nun einmal in die Normallithionlösung, bringt ihn in die vor dem Spalt des Spectralapparates aufgestellte Flamme und beobachtet Dauer und Intensität der rothen Lithionlinie, dann wiederholt man den Versuch mit der zu untersuchenden Lösung. Man sucht dann durch wiederholte Versuche die Normallithionlösung auf, welche eine gleiche Intensität und Dauer der Linie liefert wie die zu untersuchende Lösung nnd schliesst daraus auf deren Gehalt an Lithion. Der Verfasser gibt an, dass Differenzen von 3—4 Milligrammen erkennbar seien, und dass die gleichzeitige Anwesenheit von Kalk-Natron- und Kalisalzen keinen schädlichen Einfluss ausübe.

Will man das Lithion in einem Boden oder in einer Asche bestimmen, so behandelt man eine gewogene Menge der Substanz mit Salzsäure oder Königswasser, filtrirt, wascht aus, verdünnt auf ein bekanntes Volum und untersucht diese Lösung in angebener Weise. Mehr als 40 Milligramme Chlorlithium im Liter dürfen die Lösungen nicht enthalten, da sonst die

*) Compt. rend. 78, 1022.

rothe Linie zu intensiv wird und sich Differenzen nur noch schlecht erkennen lassen.

Der Verfasser gibt an, dass die mit dieser Methode erhaltenen Resultate mit diversen Lithionbestimmungen befriedigend übereinstimmen, theilt aber keine analytischen Belege mit.

Zur Bestimmung des Kalkes. Herr H. Marié-Davy*) empfiehlt als neu ein Verfahren zur Bestimmung des Kalkes — fällen mit überschüssiger titrirter Oxalsäurelösung, filtriren und titriren des Ueberschusses der Oxalsäure mit Chamäleonlösung — ein Verfahren, welches Kraut schon 1856 angegeben hat; vergl. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von R. Fresenius, 6. Aufl., pag. 238.

Zur Trennung des Baryts von Strontian, Kalk und Magnesia. Fr. Frerichs**) hat an der von Smith***) herrührenden Trennungsmethode, welche auf der Ausfällung des Baryts durch neutrales chromsaures Kali beruht, eine kleine Modification angebracht. Während Smith die neutrale, stark verdünnte Lösung der zu trennenden alkalischen Erden mit einer verdünnten Lösung von neutralem chromsaurem Kali fällt, schlägt der Verfasser vor, die Ausfällung nach Kämmerer's Vorgang †) bei Gegenwart überschüssiger Essigsäure vorzunehmen.

Nach der Ausfällung lässt man mehrere Stunden stehen, filtrirt auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter ab, wäscht mit verdünnter Essigsäure aus, bis das Waschwasser farblos abläuft, trocknet das Filter mit dem Niederschlage bei 110° und wägt. In der von dem chromsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit werden Kalk, Strontian und Magnesia nach bekannten Methoden bestimmt. ††)

Die von dem Verfasser mitgetheilten analytischen Belege, welche sich auf synthetisch dargestellte Salzmischungen beziehen, zeigen gute Uebereinstimmung mit dem berechneten Gehalt.

---

*) Compt. rend. 78, 978.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 7, 800 und 956.

***) Vergl. H. Rose, Handbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl. Vollendet von R. Finkener. Bd. II., pag. 32.

†) Vergl. diese Zeitschrift 12, 375.

††) Bei der Trennung von Baryt und Kalk fällte der Verfasser in der von dem chromsauren Baryt abfiltrirten Lösung den Kalk mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirte, wusch aus, löste den Niederschlag in Salzsäure, fällte dann mit Ammon und oxalsaurem Ammon. Eine directe Fällung des Kalkes durch oxalsaures Ammon bei Gegenwart von chromsaurem Kali gelang nicht.

Beiträge zur Kenntniss des Berylliums hat A. Alterberg*) geliefert.

Ich entnehme einem von C. W. Blomstrand**) mitgetheilten Berichte über diese interessante Arbeit das Folgende:

Es wird zunächst hervorgehoben, dass sich die Beryllerde durch die leichte Entstehung basischer Salze als schwache Base kennzeichnet. Die Zusammensetzung der basischen Salze, von denen mehrere in Wasser löslich sind, ist sehr wechselnd.

In Betreff der freien Beryllerde wird die Angabe Schaffgotsch's, dass die Erde beim Glühen mit Alkalicarbonat Kohlensäure austreibe, als fehlerhaft bezeichnet. Kohlensäure wird nicht ausgetrieben; der von S. beobachtete Gewichtsverlust lässt sich durch Verflüchtigung von Natroncarbonat erklären. Auch die Angabe Debray's, dass die Erde sich in schmelzendem Alkali leicht löse, findet der Verfasser, wie früher Werren, unstatthaft.

Das Hydrat entspricht bei 100⁰ der Formel BeO_2H_2 (oder BeO, HO), frisch mit Ammoniak gefällt $3\,BeO_2H_2 + 7\,H_2O$ (oder $3\,[BeO, HO] + 7\,HO$), aus Alkalilösung beim Kochen abgeschieden $3\,BeO_2H_2 + H_2O$ (oder $3\,[BeO, HO] + HO$).

Von Blutlaugensalz wird Berylliumsulfat nicht gefällt; aber in der Wärme setzt sich bald Berlinerblau ab (aus der freigemachten Säure entstanden). Nur bei Zusatz von Ammoniak konnte ein basisches Ferrocyanid farblos erhalten werden.

Das neutrale Nitrat zur Analyse brauchbar darzustellen gelang dem Verfasser nicht. Beim Abdampfen entstehen basische Salze. Noch leichter zersetzt sich das Chlorat. Das Perchlorat liess sich in nadelförmigen, deliquescenten Krystallen erhalten. Das Perjodat ist fast unlöslich in reinem Wasser.

Das Sulfat $BeO_2SO_2 + 4\,H_2O$ (oder $BeO, SO_3 + 4\,HO$) verliert bei 100^0 die Hälfte der ganzen Wassermenge.

Hinsichtlich der Phosphate wurde, im geraden Widerspruche mit Scheffer, aus einer Lösung des neutralen Berylliumsulfates durch gewöhnliches phosphorsaures Natron neutrales Phosphat $Be_3O_6\,2\,PO + 7\,H_2O$ (oder $3\,BeO, PO_5 + 7\,HO$) ausgefällt. Scheffer wollte bei Anwendung einer Lösung des bei 120—150⁰ eingedampften Nitrates,

*) Undersökningar öfver metallen Berylliums föreningar Vet. Aks. Handl. Bd. 12.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 7, 472.

das doch jedenfalls basisch sein muss, ein saures Phosphat erhalten haben, was aus der den Versuchen des Verfassers zufolge ganz unbrauchbaren Analysirungsmethode — mittelst Eisenchlorids und essigsauren Natrons — erklärt wird.

Von Oxalaten werden nur basische Salze, ein lösliches und ein unlösliches, näher beschrieben. Das neutrale Oxalat sowie das Succinat und das Tartrat, die beide analysirt wurden, krystallisiren nur schwierig aus syrupdicker Lösung in undeutlichen Krystallen.

Schliesslich wird die Aufmerksamkeit darauf gerichtet, dass sich in mehreren wohlcharakterisirten und leicht darstellbaren Verbindungen die Dreizahl geltend macht, z. B. in

den Hydraten

$$3\,BeO_2H_2 + 7\,H_2O \text{ oder } 3\,(BeO, HO) + 7\,HO,$$

$$3\,BeO_2H_2 + H_2O \text{ oder } 3\,(BeO, HO) + HO,$$

dem Perjodate

$$Be_3O_6\,2\,JO_2 + 11\,H_2O \text{ oder } 3\,BeO, JO_7 + 11\,HO,$$

dem Doppelsalze

$$3\,BeO_2\,SO_2 + 2\,Na_2O_2\,SO_2 + 12\,H_2O \text{ oder } 3\,(BeO, SO_3) + 2\,NaO, SO_3 + 12\,HO$$

u. s. w.

Es könnte daraus der Schluss gezogen werden, dass die Beryllerde nicht, wie man jetzt gewöhnlich annimmt, BeO (oder BeO), sondern wirklich, wie man früher annahm, Be_2O_3 (oder Be_2O_3) sei. Die oben gegebenen Formeln würden dann übergehen in

$$Be_2O_6H_6 + H_2O \text{ oder } Be_2O_3, 3\,HO + HO$$

u. s. w.

Es wird wohl, bemerkt der Verfasser, zur Entscheidung der Frage die Bestimmung der specifischen Wärme des Metalls nöthig sein.

Zur Kenntniss des Lanthans und Didyms. Fr. Frerichs*) hat zwei der Basen des Cerits, das Lanthanoxyd und Didymoxyd, einer näheren Untersuchung unterworfen. Seinen Mittheilungen entnehme ich das Folgende:

Als Ausgangspunkt für die Untersuchung diente ein Gemenge der Oxyde beider Metalle.**) Aus demselben wurden die beiden Basen auf zwei verschiedenen Wegen abgeschieden.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 7, 798.

**) Die Art, wie dies Gemenge aus dem Cerit gewonnen wurde, will der Verfasser in einer weiteren Mittheilung demnächst publiciren.

Erster Weg. Lanthanoxyd und Didymoxyd verwandeln sich, in Chlorgas gelinde erhitzt, unter Feuererscheinung in Oxychloride von den Formeln $La_3 O_2 Cl_2$ oder $2 LaO + LaCl$ und $Di_3 O_2 Cl_2$ oder $2 DiO + DiCl$. Diese beiden Verbindungen zeigen gegen Wasser verschiedenes Verhalten. Wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde, wird das Lanthanoxychlorid beim Kochen mit Wasser nicht verändert, während das Didymoxychlorid auf dieselbe Weise behandelt in $Di Cl_2 + 2 Di (OH)_2$ oder $Di Cl + 2 (DiO, HO)$ übergeht. Ist aber in einer Lösung von Didymchlorid Lanthanoxychlorid vorhanden, so tritt eine Umsetzung folgender Art ein:

$$La_3 O_2 Cl_2 + 2 Di Cl_2 + 2 H_2 O = 3 La Cl_2 + 2 Di (OH)_2$$

$$\text{oder } (2 LaO + LaCl) + 2 DiCl + 2 HO = 3 LaCl + 2 (DiO, HO).$$

Dieses Verhalten der beiden Basen wurde nun in folgender Weise benutzt. Ein Gemenge von Lanthanoxyd und Didymoxyd wurde im Chlorstrome erhitzt und das so erhaltene Gemenge der Oxychloride mit Wasser übergossen an einen warmen Ort gestellt. Es verlief dabei die Reaction in der oben angedeuteten Weise. Je nach dem relativen Mengenverhältnisse der in dem Ausgangsproducte vorhandenen Oxyde musste aber das Resultat ein verschiedenes sein. War so viel Lanthan vorhanden, dass auf sechs Aequivalente Didym mindestens drei Aequivalente Lanthan in Reaction treten konnten, so enthielt die Lösung nach mehrtägigem Digeriren nur Lanthanchlorid. Der Niederschlag bestand dann aus Didymoxydhydrat und Lanthanoxychlorid. War mehr Didym vorhanden, so wurde nur ein an Lanthan reicheres Präparat erhalten, welches dann, noch ein- oder mehrmals derselben Operation unterworfen, ein reines Präparat lieferte.

Zweiter Weg. Dieses Verfahren setzt voraus, dass man den Gehalt des Oxydgemenges an Lanthan annähernd kennt. — Das Gemenge der beiden Oxyde wurde in Salpetersäure gelöst und der Lösung so viel einer titrirten Sckwefelsäure zugefügt, dass nicht alles Lanthan in schwefelsaures Salz übergeführt werden konnte. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich dann alle Schwefelsäure mit dem positiveren der beiden Metalle, mit dem Lanthan, verbunden. Durch Abdampfen und gelindes Glühen wurde nun das salpetersaure Salz zersetzt und dadurch in Wasser unlöslich gemacht, während das schwefelsaure Salz mit Wasser ausgezogen werden konnte.

Dieselbe Methode, wenig abgeändert, führt zu reinen Didympräparaten. Setzt man nämlich zu der Lösung der salpetersauren Salze beider

Basen so viel Schwefelsäure, dass alles vorhandene Lanthan und noch ein Theil des Didyms in schwefelsaures Salz übergeführt werden kann, so erhält man nach dem Abdampfen und gelinden Glühen eine Masse, aus der durch Wasser alles schwefelsaure Salz, also alles Lanthan und noch ein Theil des Didyms ausgezogen werden kann. Der Rückstand gibt, in Schwefelsäure gelöst, sogleich ein reines schwefelsaures Didymoxyd.

Um die Reinheit des so gewonnenen Lanthans und Didyms festzustellen, wurden folgende Verbindungen dargestellt und sorgfältig analysirt, die Resultate der Analyse stimmten mit den berechneten Werthen gut überein.*)

I. Lanthanverbindungen.

1) Lanthanoxyd $La\Theta$ oder LaO mit allen seinen bekannten Eigenschaften. Ein Oxyd mit höherem Sauerstoffgehalt wurde nicht mit Sicherheit beobachtet.

2) Lanthanoxychlorid $La_3\Theta_2Cl_2$ oder $2\,LaO + LaCl$, bisher nicht beobachtet; entsteht unter Feuererscheinung aus dem Lanthanoxyd beim Erhitzen im Chlorstrome auf 200^0; grauweisse Masse, die sich beim Kochen in Wasser nur spurenweise löst.

3) Schwefelsaures Lanthanoxyd $LaS\Theta_4 + 3\,H_2\Theta$ oder $LaO, SO_3 + 3\,HO$. Farblose Krystalle von bekannter Zusammensetzung.

4) Phosphorsaures Lanthanoxyd $P\Theta_4HLa$ oder $\left.\begin{matrix}LaO\\LaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$. Gelatinöser Niederschlag.

II. Didymverbindungen.

1) Didymoxyd $Di\Theta$ oder DiO. Dasselbe hatte die bekannten Eigenschaften.

2) Didymsesquioxyd $Di_2\Theta_3$ oder Di_2O_3 im Gegensatz zu früheren Angaben, wonach die Formel $Di_{32}O_{33}$ wäre.**) Durch sechsstündiges Erhitzen des Didymoxydes (aus salpetersaurem Didymoxyd) in einer Atmosphäre von Sauerstoff im Porzellantiegel (nicht Platintiegel) erzeugt, bildet es eine braune Masse, die im Platintiegel stark geglüht Sauerstoffgas entwickelt.

*) Die Analysen selbst will der Verfasser demnächst in einer ausführlichen Abhandlung veröffentlichen.

**) Hermann, Journ. f. pract. Chem. 82, 388.

3) Didymoxychlorid $Di_3 O_2 Cl_2$ oder $2 DiO + DiCl$ entsteht wie des Lanthanoxychlorid. Graues Pulver. Marignac erhielt durch Abdampfen einer wässerigen Lösung von Didymchlorid ein Oxychlorid von der nicht ganz constanten Zusammensetzung $DiCl + 2 DiO + 3 HO$.*)

4) Schwefelsaures Didymoxyd $DiSO_4 + 3 H_2O$ oder $DiOSO_3 + 3 HO$ bildet schöne Krystalle.

Der von dem Verfasser gefundene Wassergehalt stimmt mit den Beobachtungen Zschiesche's überein. Früheren Angaben nach hat das Salz folgenden Wassergehalt: $3 DiSO_4 + 8 H_2O$ oder $3 (DiO, SO_3) + 8 HO$. Das Salz verliert über Schwefelsäure einen Theil seines Krystallwassers. Bei 200° gehen nur 2 Moleküle Wasser fort, das dritte kann erst über 250° vertrieben werden.

5) Salpetersaures Didymoxyd $Di (NO_3)_2$ oder DiO, NO_5 schmilzt unzersetzt bei etwa 300° nnd bildet dann eine rosarothe Salzmasse.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Zinks, welche auf der Ausfällung desselben als phosphorsaures Ammon-Zinkoxyd beruht, hat H. Tamm**) angegeben.

Uebersättigt man eine Auflösung von Zink in einer Mineralsäure oder einer flüchtigen organischen Säure mit Ammon bis alles Zinkoxyd gelöst ist, fügt dann so viel Salzsäure zu, dass die Lösung auf Lackmuspapier schwach sauer reagirt und versetzt jetzt mit einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag von phosphorsaurem Zinkoxyd. Erhitzt man den Niederschlag mit der Flüssigkeit einige Minuten lang bis beinahe zum Sieden, so entsteht bald eine Doppelverbindung von phosphorsaurem Zinkoxyd mit phosphorsaurem Ammon. Der Niederschlag wird dann dicht, setzt sich rasch zu Boden und kann leicht abfiltrirt und ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen bei 100° hat er die der Formel

$$\left.\begin{matrix} 2 ZnO \\ NH_4O \end{matrix}\right\} PO_5$$

entsprechende Zusammensetzung und enthält genau 36,49 Procent metallisches Zink. Beim Glühen geht das phosphorsaure Ammon-Zinkoxyd in phosphorsaures Zinkoxyd $2 ZnO, PO_5$ über, aber dabei findet immer Verlust von Zink statt. Man muss deshalb das Zink aus dem bei 100° getrockneten Niederschlage berechnen.

*) Journ. f. pract. Chem. **59**, 391.

) Chem. News **24, 148.

Die Fällung des Zinks ist vollständig, wenn die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit sich bei weiterem Zusatz von phosphorsaurem Natron nicht mehr trübt; aber es ist gut, gleich von Anfang an so viel phosphorsaures Natron zuzusetzen, dass die Flüssigkeit mit Lackmuspapier schwach alkalische Reaction zeigt. Die Flüssigkeit bleibt nur kurze Zeit alkalisch und nimmt ihre schwach saure oder neutrale Reaction wieder an, sobald das Doppelphosphat niedergeschlagen ist. Bei sehr genauen Zinkbestimmungen ist es räthlich, die Flüssigkeit nach der Ausfällung 10—12 Stunden an einem warmen Orte stehen zu lassen, das Zink wird dann sehr vollständig niedergeschlagen, wovon man sich leicht durch Prüfung des Filtrats mit Schwefelammonium oder mit Schwefelwasserstoff — nach vorherigem Uebersättigen mit Ammon und Ansäuern mit Essigsäure — überzeugen kann.*) Für die meisten praktischen Zwecke genügt es übrigens eine Stunde lang stehen zu lassen, es bleibt dann allerdings eine sehr geringe Quantität Zink in der Lösung, aus der sie sich durch Schwefelammonium ausfällen lässt; diese kleine Menge Zink beträgt jedoch, nach dem Verfasser, nie mehr als $^1/_{300}$ von der im Niederschlage befindlichen Zinkmenge.

Eine unangenehme Eigenschaft des Niederschlages ist es, dass er sich sehr dicht an die Gefässwände anlegt, so dass es nicht immer gelingt die letzten Spuren desselben — selbst unter Zuhülfenahme eines am einen Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch überzogenen Glasstabes — zu entfernen. In diesem Falle löst man den kleinen Rest in wenig verdünnter Salzsäure, neutralisirt mit Ammon, fügt einige Tropfen der Lösung von phosphorsaurem Natron hinzu, kocht und vereinigt schliesslich den so erhaltenen geringen Niederschlag mit der Hauptportion. Analytische Belege hat der Verfasser nicht mitgetheilt.

Ueber die Ermittelung freier Mineralsäuren. Es gibt Fälle, wo es von Wichtigkeit ist zu bestimmen, ob freie Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) vorhanden ist, wie beim gewöhnlichen Essig, bei Vergiftungen mit Mineralsäuren, bei Weinsäure etc. Die gewöhnlichen Reactionen mit Baryt- und Silbersalzen führen zu keinem Resultate, weil sie auch mit gebundenen Säuren eintreten.

Fr. Mohr**) benutzt zu dieser Unterscheidung die folgenden Proben:

---

*) Gewöhnlich entsteht eine Spur eines Niederschlages, denn das phosphorsaure Ammon-Zinkoxyd ist nicht absolut unlöslich.

) N. Repert. d. Pharm. **23, 257; vom Verfasser eingesandt.

1) Wenn man reines essigsaures Eisenoxyd, welches kein essigsaures Alkali enthalten darf, also den eigentlichen Liquor Ferri acetici der Apotheken, stark mit Wasser verdünnt, so erhält man eine lichtgelbe Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Rhodankaliumlösung nicht verändert wird. Man setzt einige Tropfen dieser Lösung dem Eisensalz zu. Stellt man nun zwei Reagensgläser mit dieser Flüssigkeit gefüllt neben einander, und taucht in das eine die Spitze eines Glasstabes, den man eben in eine Mineralsäure getaucht hatte, so nimmt dieses Glas die tiefrothe Farbe des Rhodaneisens an, und der Vergleich mit dem andern Glase, welches daneben steht, zeigt den Unterschied. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure zeigen diese Erscheinung in gleicher Weise. Setzt man einen kleinen Ueberschuss von essigsaurem Natron zu der Flüssigkeit, wozu die freie Säure kam, so verschwindet die rothe Farbe wieder. Dasselbe bewirkt auch freie Kleesäure in kleinem Ueberschuss noch stärker. Phosphorsäure erzeugt die rothe Farbe nicht, sondern bildet einen Niederschlag, aber auch wenn man diesen Niederschlag durch einen Ueberschuss von Phosphorsäure zur Lösung bringt, tritt die rothe Blutfarbe nicht auf.

Wenn die essigsaure Eisenoxydlösung eine Spur Eisenchlorid enthält von nicht genügendem Auswaschen, so gibt sie sogleich selbst mit dem Rhodankalium eine rothe Färbung, welche durch ein Körnchen essigsauren Natrons wieder verschwindet. Citronensäure, Weinsäure, Essigsäure im reinen Zustande bringen keine Blutfarbe mit dem Rhodankalium hervor.

2) Eine fast noch empfindlichere Reaction zu demselben Zwecke ist folgende:

Wenn man reines Jodkalium, Stärkelösung und sehr verdünntes essigsaures Eisenoxyd vermischt, so tritt keine Bläuung ein, sondern man erkennt die Farbe des essigsauren Eisenoxydes. Fügt man hiezu eine Spur einer Mineralsäure, besonders Salzsäure, so zeigen sich sogleich blaue Streifen in der Flüssigkeit und nach einiger Zeit ist die ganze Flüssigkeit blau von der Jodstärke gefärbt. Durch die Mineralsäure, besonders Salzsäure, wird das Jodkalium zersetzt, es entsteht Jodwasserstoffsäure und diese setzt sich mit dem Eisenoxyd in freies Jod und Eisenoxydul resp. Chlorür um. Citronensäure und Weinsäure bringen die blaue Farbe nicht hervor. Das essigsaure Eisenoxyd ist hier der Sauerstoffüberträger, denn ohne dasselbe würde nur Jodwasserstoff ohne Stärkereaction hervortreten. Ueberraschend ist die Wirkung der Mineral-

säure, wenn man das Gemenge von essigsaurem Eisenoxyd, Jodkalium und Stärke in einer Probirröhre etwas erwärmt.

3) Für Schwefelsäure sind noch die folgenden zwei Reactionen zu bemerken. Eine Flüssigkeit, welche Spuren von freier Schwefelsäure enthält, mit einem Körnchen Rohrzucker (nicht Traubenzucker) versetzt und im Sandbade zur Trockenheit verdampft, wird tief schwarz gefärbt. Noch empfindlicher ist weisses Filtrirpapier, in welches man die Flüssigkeit einsaugen lässt und welches man dann im Wasserbade oder auf einem mildwarmen Ofen trocknet. Die benetzte Stelle wird tief schwarz. Alle schwefelsaure Salze sind in Weingeist unlöslich, mit Ausnahme der Alkaloidsalze, von denen hier nicht die Rede sein kann. Dampft man das Object stark ein und zieht es mit Alkohol aus, und wird nach Abdestilliren des Alkohols die Gegenwart von Schwefelsäure durch Barytsalze angezeigt, so muss sie im freien Zustande vorhanden gewesen sein.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Reaction auf Narceïn. Uebergiesst man nach A. Vogel*) Narceïn auf einem Uhrglase mit Chlorwasser und setzt sodann unter Umrühren einige Tropfen Ammon hinzu, so entsteht sofort eine tiefblutrothe Färbung, welche durch einen Ueberschuss von Ammoniak, sowie beim Erwärmen nicht verschwindet. Statt Ammons kann auch ein anderes Alkali zur Anwendung kommen. Vogel empfiehlt diese Reaction zu einem Vorlesungsversuch neben dem bekannten charakteristischen Verhalten des Narceïns zu Jodtinctur, wodurch bekanntlich eine dem Jodamylum ähnliche blaue Farbe auftritt. (Ich bemerke hierzu, dass Tannin in gleicher Weise mit Chlorwasser und Ammon behandelt, ebenfalls eine tiefblutrothe Lösung erzeugt. N.)

Ueber Safranin. Böttger**) beschreibt eine schöne Farbenwandlung dieses neuen, gegenwärtig bereits mehrfach zum Rosaroth-

---

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 7, 906.

**) Neues Repertor. d. Pharm. 23, 181.

färben der Seide etc. angewandten Pigmentes: Durch Behandeln des Handelsproductes mit absolutem Alkohol erhält man es leicht in chemisch reinem Zustande, als ein mit grünlichem Flächenschimmer metallisch glänzendes Pulver. Uebergiesst man einige Partikel des chemisch reinen Farbstoffs in einer Porzellanschale mit 1 oder 2 Tropfen conc. Schwefelsäure unter Umrühren mit einem Glasstabe, so tritt augenblicklich die prachtvollste blaue Farbe hervor; setzt man 1 oder 2 Tropfen Wasser hinzu, so entsteht ein brillantes Smaragdgrün; bei fortgesetztem abwechselnd tropfenweisem Zusetzen von Schwefelsäure und Wasser entstehen fast sämmtliche Spectralfarben in seltener Pracht.

Brenzkatechin in dem Beerensaft von Ampelopsis hederacea. Anschliessend an seine früheren Untersuchungen*) unterwarf v. Gorup-Besanez**) jetzt auch den Beerensaft vom Ampelopsis hederacea einer Analyse. Der Untersuchungsgang war im Allgemeinen derselbe wie der bei der Analyse der Blätter befolgte; das Hauptaugenmerk wurde auf den Nachweis des Brenzkatechins gerichtet. Verf. erhielt aus 800 Grm. Saft eine reichliche Menge Weinsäure und weinsaure Salze, Traubenzucker, Gummi, pectinähnliche Körper, Oxalsäure und Brenzkatechin und zwar von letzterem soviel, dass damit als letztes Glied in der Kette der Beweise die Sublimationsprobe angestellt werden konnte, die ein positives Resultat ergab. Glycolsäure konnte in dem Beerensaft nicht nachgewiesen werden, ebensowenig aber in den Anfangs Juli gesammelten Blättern des Jahres 1872. In diesen fehlte ausserdem zu dieser Periode auch der Traubenzucker gänzlich. Inosit, welcher von Hilger im Traubensafte, von mir im jungen Rebenlaub, ebenso im Wein in reichlicher Menge gefunden wurde, konnte weder im Safte der Beeren, noch in jenem der Blätter von Ampelopsis aufgefunden werden.

Leucin neben Asparagin in dem frischen Safte der Wickenkeime. Seitdem unter den Zersetzungsproducten der Eiweisskörper auch Asparaginsäure aufgefunden wurde und das Asparagin selbst auf Grund seines massenhaften Auftretens während der Keimperiode der Papilionaceen, sowie seines Verschwindens in späteren Entwicklungsphasen der Pflanzen als »Translationsform« der Proteïnstoffe betrachtet wird (Pfeffer und J. Sachs) ist auch dieses Amid für die brennende Frage der Con-

*) Diese Zeitschrift Bd. **11** pag. 205.

) Repert. der Pharmac. **23, 180.

stitution der Eiweisskörper ebenso wie Leucin und Tyrosin, bedeutungsvoll geworden. v. Gorup-Besanez*) ist es nun gelungen, in dem ganz frischen, durch rasches Aufkochen, theilweise auch durch Dialyse von Eiweisstoffen völlig befreiten Safte der auf feuchter Erde und im Dunklen gekeimten Wicken, neben Asparagin eine nicht unbedeutende Menge von Leucin aufzufinden. Die vom ausgeschiedenen Asparagin getrennte Mutterlauge, etwas weiter concentrirt, schied nach kurzer Zeit einen körnigen Körper ab, der auf der Oberfläche Krusten bildete und dessen mikroskopische, scharf contourirte Kugeln vollkommen mit den für Leucin so ausserordentlich charakterischen übereinstimmten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt, zeigte der Körper alle Leucin-Reactionen ohne Ausnahme.

v. Gorup-Besanez hält das von H. Reinsch in dem Safte von Chenopodium album aufgefundene s. g. Chenopodin ebenfalls für Leucin; eine Annahme, die auch Dragendorff theilt.

Das Protamin, eine neue organische Basis aus den Samenfäden des Rheinlachses. In den Samenfäden des Lachses fand T. Miescher**) zur Zeit der Reife, im November, Lecithin, Cholesterin, Fett, Albuminate, sowie als Hauptbestandtheil 48,7 % Nucleïn. Letzterer Körper ist aber in dem Samen nicht frei enthalten, sondern in einer unlöslichen, salzartigen Verbindung mit einer organischen Base, dem Protamin. Zur Darstellung derselben erschöpft man die Masse zur Entfernung des Fettes etc. mit heissem Alkohol, extrahirt sodann rasch mit sehr verdünnter Salzsäure, stumpft den Säureüberschuss grösstentheils ab und versetzt mit Platinchlorid. Nach einigen Wochen hat sich der zuerst harzige Niederschlag in ein krystallinisches Pulver von mikroskopischen Kugeln und Knollen verwandelt. Zuweilen enthält der Platinniederschlag etwas Phosphor von Zersetzungsproducten des Nucleïns herrührend, man zersetzt ihn in diesem Falle mit H_2S und fällt zum zweiten Mal. Ein zweites Verfahren besteht darin, dass man mit verdünnter Salpetersäure extrahirt und mit Quecksilbernitrat fällt. — Durch Zersetzung der Niederschläge mit H_2S erhält man die Salze des Protamins.

Ausserdem zeigen die Lösungen der Protaminsalze folgende Reactionen: Phosphormolybdänsäure und Jodquecksilberkalium geben weisse, milchige Trübungen, die auch noch bei grosser Verdünnung entstehen. Ebenso

*) Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 146.
**) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 7, 376.

Ferridcyankalium und Platincyankalium, sowie Quecksilberchlorid. Silbernitrat fällt flockig; ammoniakalische Silberlösung gibt keine Trübung.

Dampft man eine kleine Probe eines Protaminsalzes vorsichtig mit Salpetersäure ab, so entsteht ein citrongelber Fleck. Mit Natron übergossen wird derselbe schön roth, welche Färbung beim Erwärmen vorübergehend violett wird. Diese Reaction ist bemerkenswerth; sie stimmt genau überein mit dem Verhalten des Xanthins. In freiem Zustande erhält man das Protamin, durch Zersetzung des Phosphormolybdänniederschlags mit Baryt, aus dem Filtrat nach Ausfällung des Barytüberschusses mit Kohlensäure als gummiartige Masse, die nicht unzersetzt flüchtig ist und sich in Wasser mit alkalischer Reaction löst, dagegen nicht in Alkohol und Aether.

Die analytischen Resultate stimmen am besten mit der Formel:

$$C_9\ H_{20}\ N_5\ O_2\ (OH).$$

Aus den Testikeln eines einzigen grösseren Rheinlachses kann man zur Zeit der Geschlechtsreife 20—30 Grm. Protamin gewinnen. Bis in den October hinein wird man vergeblich danach suchen.

Reaction auf Gerbsäure. Vermischt man nach H. R. Proeter*) eine Lösung von Gerbsäure mit einer Lösung von arsensaurem Kali oder Natron, so absorbirt diese Mischung Sauerstoff aus der Luft und färbt sich intensiv grün. Durch Säuren wird die Farbe in roth-violett verwandelt, während sie durch oxydirende Agentien braun wird. Der grünen Flüssigkeit lässt sich die Farbe durch Schütteln mit Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff nicht entziehen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Quantitative Bestimmung des Acetylens. R. Blochmann**) hat das mit aller Sorgfalt dargestellte Kupferacetylen einer genauen Untersuchung unterworfen und gelangte durch eine grössere Anzahl Elementaranalysen und Kupferbestimmungen für diese Verbindung zu der empirischen Formel $C_2\ H_2\ Cu_2\ O$, die man am einfachsten in:

---

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 7, 598.

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 7, 274.

$$\begin{array}{l} \text{€H} \\ \quad ||| \\ (\text{€ €u}_2\,\text{ΘH} \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \text{€} \\ ||| \\ \text{€} \end{array} \Big> \text{€u}_2 + \text{H}_2\,\text{Θ}.$$

auflösen könnte.

Das zur Darstellung der analysirten Verbindung benutzte Acetylen war aus Aethylenbromid durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge dargestellt.

Diese Verbindung benutzt der Verf. zur quantitativen Bestimmung des Acetylens in Gasgemischen, indem er gemessene Mengen des fraglichen Gases durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung streichen liess. Es ist hierbei nöthig, dass man grosse Sorgfalt auf das Auswaschen des Niederschlags verwendet, indem man dasselbe mit warmem ammoniakalischem Wasser solange fortsetzt, bis das Waschwasser sich nicht mehr blau färbt und nicht mehr auf Chlor reagirt. Sodann löst man den Niederschlag vom Filter, übergiesst ihn im Platintiegel vorsichtig mit Salpetersäure, verdampft zur Trockne und glüht.

Bei Verwendung von nur 10 Liter Gas fand der Verfasser im Königsberger Leuchtgas 0,063 und 0,064 Volum. Proc. Acetylen.

Dass durch eine zurückgeschlagene Flamme der Bunsen'schen Brenner reichliche Mengen von Acetylen gebildet werden, gab zuerst Rieth an. Verf. fand nach seiner Methode hierin 0,80 Vol. Proc. Acetylen, also etwa das 12fache von dem des ursprünglichen Gehaltes.

Quantitative Bestimmung von Paratoluidin neben Orthotoluidin. Die von Rosenstiehl *) angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin gründet sich auf die äusserst geringe Löslichkeit des oxalsauren Paratoluidins in reinem Aether. Man löst zur Bestimmung 0,2 Grm. des Gemenges der Basen in 80 Grm. Aether nnd fügt aus einer Bürette eine Oxalsäurelösung in Aether (1,062 Grm. Oxalsäure in 250 CC. Aether) so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Jeder verbrauchte CC. der Oxalsäurelösung zeigt 0,005 Grm. Paratoluidin an.

Die Angabe Rosenstiehl's, dass sich das Ende der Reaction sehr leicht erkennen lasse, hat sich nach F. Lorenz**) nicht immer bestätigt. Wirft man jedoch nach Lorenz noch ein Stückchen blaues Lackmuspapier in die Flüssigkeit, so tritt Rothfärbung desselben ein,

*) Annal. de chim. et de Physik **26**, 249.

) Annal. der Chem. u. Pharm. **172, 190.

sobald alles Paratoluidin als Oxalat gefällt ist, da die weiter zugesetzte Oxalsäure in Aether lösliches Orthotoluidin bildet, welches Lackmuspapier röthet. Noch genauer wird nach Lorenz die Bestimmung, wenn zur ätherischen Lösung der Basen mehr Oxalsäurelösung gesetzt wird, als zur Umwandlung beider in ein Oxalat erforderlich ist. Man filtrirt sodann vom ausgeschiedenen oxalsauren Paratoluidin ab, wäscht den Niederschlag mit etwas Aether nach, verdunstet das Filtrat, löst den Rückstand in wenig Wasser und titrirt nach Zusatz von Lackmustinktur mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge. Die Differenz zwischen der jetzt gefundenen und der Anfangs hinzugefügten Oxalsäure gibt die vom Paratoluidin gebundene Quantität an.

Bestimmung des Chinins in der Chinarinde. Eine neue Methode zur Bestimmung des Chinins in der Chinarinde basirt Perret*) darauf, dass kieselsaures Natron (Wasserglas) die Alkaloide auszieht, ohne sie zu verändern. 10 Grm. gepulverte Chinarinde erhitzt man mit 50 Grm. Alkohol von 90 %, dem man 5 Grm. einer stark alkalischen Lösung von kieselsaurem Natron (40° Baumé) zugesetzt hat, filtrirt nach 10 Minuten und wiederholt diese Operation noch zwei Mal, zuerst mit 30 Grm. Alkohol und 2,5 Grm. Wasserglas und zuletzt allein mit 20 Grm. Alkohol. Die vereinten Filtrate verdunstet man darauf bis zur Honigconsistenz und behandelt den Rückstand zuerst mit 30 Grm., darauf mit 20 Grm. und endlich mit 10 Grm. Aether. Die ätherische Lösung lässt man verdunsten und säuert den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure an. Das so gebildete schwefelsaure Chinin kann sowohl als solches oder nach dem Fällen mit oxalsaurem Ammon als oxalsaures Salz gewogen werden. Dem Chinin sollen nur Spuren von Chinidin und Cinchonin beigemischt sein.

Ueber die Bestimmung von Weinsäure und Citronensäure bei Gegenwart verschiedener Basen und Säuren. Zur quantitativen Bestimmung der Wein- und Citronensäure unter verschiedenen Verhältnissen beschreibt E. Fleischer**) das folgende Verfahren:

Die Bestimmung der Weinsäure geschieht sehr genau als Weinstein. Auch hat diese Bestimmung die Annehmlichkeit, dass sie die directe acidimetrische Titrirung der Säure zulässt. Der Weinstein ist in einer

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 725.

**) Arch. d. Pharm. [3 R.] 5, 97. Vom Verfasser eingesandt.

Mischung von 1 Theil Wasser und 2 Thl. Alkohol so unlöslich, dass in der Flüssigkeit weder durch Platinchlorid, noch Kieselflusssäure oder Picrinsäure Kali nachgewiesen werden kann. Gegenwart essigsaurer Salze oder freier Essigsäure vermehrt die Löslichkeit nicht.

1. Hat man somit in einer Flüssigkeit, welche Weinsäure und Citronensäure in freiem Zustande oder nur an Alkalien gebunden enthält, diese Säuren zu bestimmen, so macht man (falls erforderlich) mit Essigsäure sauer, fügt eine zur Bindung der Weinsäure ausreichende Menge essigsaures Kali (in mässig concentrirter Lösung) hinzu und fällt dann durch Zusatz eines doppelt so grossen Volumens starken 95^0 Alkohols, als die Flüssigkeitsmenge beträgt. Man rührt stark um, was die Abscheidung des Weinsteins sehr begünstigt, und lässt 1 Stunde ruhig stehen. Der Weinstein liegt dann am Boden des Gefässes und die Flüssigkeit kann fast ohne Filter klar davon abgegossen werden. Ehe man den Niederschlag auf das Filter bringt, übergiesse man ihn mit einer Mischung von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser und filtrirt ihn ab. Der Weinstein, welcher zurückbleibt, ist ganz rein, da citronensaures und essigsaures Kali in Alkohol leicht löslich sind. Man löst ihn in heissem Wasser, färbt mit ein paar Tropfen Lackmus-Tinktur und titrirt mit $^1/_2$ Normal-Ammon oder einer anderen alkalischen Normal-Flüssigkeit auf blau. Da in dem Weinstein nur die Hälfte der in ihm enthaltenen Weinsäure durch Titration gesättigt wird, so entspricht jedes dafür verbrauchtes Aequivalent Alkali 2 Aequivalenten Weinsäure, also z. B. 1 CC. $^1/_2$ Normal-Ammon 1 Millig.-Aequivalent oder 75 Millig. krystallis. Weinsäure.

Das Filtrat enthält alle Citronensäure und nebenbei auch Essigsäure. Man fällt erstere (da in diesem Falle keine anderen Säuren als zugegen angenommen sind) mit einer Auflösung von neutralem essigs. Bleioxyd (Blei-Zucker). Nach kurzem Stehen wird filtrirt und der Niederschlag von citronensaurem Bleioxyd mit einer Mischung von gleichen Vol. Alkohol und Wasser ausgewaschen. Darauf wird er vom Filter in ein Becherglas gespritzt, in destill. Wasser vertheilt, und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem alles Blei abgeschieden, wird filtrirt, das Filtrat aufgekocht, bis der Schwefelwasserstoff verflogen ist, und die darin enthaltene Gesammt-Menge der Citronensäure acidimetrisch durch $^1/_2$ Normal-Ammon titrirt. 1 CC. $^1/_2$ Norm.-Ammon = 35 Mlg. krystallisirter Citronensäure.

Hier mag gleich bemerkt werden, dass Citronensäure durch Bleizucker sowohl in wässriger als in alkoholischer Lösung so vollständig abscheid-

bar ist, dass 2 Millig. dieser Säure, in 100 CC. Wasser gelöst bei Zusatz von Bleizuckerlösung in sehr kurzer Zeit eine Trübung hervorbringen. Dies geschieht auch, wenn freie Essigsäure oder andere Basen als die Alkalien in essigsauren oder citronensauren Verbindungen zugegen sind. Jedoch ist zu bemerken, dass hierzu stets Blei-Ueberschuss erforderlich ist; auch darf das Blei-Citrat nicht mit Wasser ausgewaschen werden; weil es dadurch (wie schon Berzelius angibt) eine wenn auch unbedeutende Zersetzung erleidet. Diese Zersetzung tritt aber beim Auswaschen nicht ein, wenn man statt Wassers eine Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser anwendet. Man hat deshalb alle Niederschläge, welche Blei-Citrat enthalten, mit dieser Mischung auszuwaschen.

Die eben beschriebene Methode ist auch in allen den Fällen anwendbar, in denen Weinsäure oder Citronensäure bei Gegenwart von durch HS aus saurer Lösung fällbaren Metallen bestimmt werden soll, vorausgesetzt, dass sonst keine anderweitigen Basen als die Alkalien und keine anderen Säuren als Essigsäure zugegen sind. Man hat in diesem Falle nur nöthig, das Schwermetall aus saurer, resp. mit Essigsäure angesäuerter Lösung durch Einleiten von HS auszufällen und im Filtrat, wie vorher angegeben, die Säuren zu bestimmen. Die Methode kann also für Brechweinstein und die Fehling'sche Lösung (wenn aus weins. Kupferoxyd und nicht aus Vitriol bereitet) angewandt werden.

2. Fall. Bestimmung der Weinsäure und Citronensäure bei Gegenwart anderer Säuren als Essigsäure, und solcher Basen, welche in essigsaurer Lösung von keiner der anwesenden Säuren gefällt werden. (Oxalsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure; Alkalien, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Zinkoxyd etc.)

Sind durch HS in saurer Lösung fällbare Metalle zugegen, so scheiden wir diese ab, ebenso auch das Zink nach Uebersättigung mit essigsaurem Natron. Bei dieser Uebersättigung kann Weinstein ausgeschieden werden; dies ist aber leicht zu vermeiden, wenn man entweder (bei Abwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd) heiss durch HS fällt oder nachträglich den abfiltrirten Niederschlag mit heissem schwach essigsaurem Wasser auswäscht. Das Filtrat versetzt man nach dem Erkalten mit so viel Bleizuckerlösung, dass ein Ueberschuss davon aufgelöst bleibt. Hierdurch werden Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure und Schwefelsäure vollständig, oder so gut wie vollständig abgeschieden. Ausserdem wird auch ein grosser Theil Chlorblei gefällt. Man filtrirt und wäscht mit der vor-

her beschriebenen Alkoholmischung aus, spritzt dann den Niederschlag in ein Becherglas und übergiesst ihn mit kohlensäurefreiem Aetzammoniak, wodurch nur das weinsaure und citronensaure Bleioxyd gelöst werden. Nachdem diese abfiltrirt und der Rückstand mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, setzt man zum Filtrat Schwefelammonium, säuert mit Essigsäure an und erwärmt zum Sieden, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben. Darauf wird das Schwefelblei abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und zum essigsauren Filtrat viel essigsaures Kali und das doppelte Volumen Alkohol zugesetzt. Nach einstündigem Stehen wird das abgeschiedene saure weinsaure Kali abfiltrirt und, wie beschrieben, titrirt. Das Filtrat enthält alle Citronensäure und, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit Salzsäure enthielt, auch etwas davon, weil das gefällte Chlorblei theilweis von Ammon zersetzt wird. In diesem Falle ist daher die Fällung der Citronensäure mit Bleizucker nicht ohne weiteres anwendbar, da sich ja wieder Chlorblei abscheiden könnte. Man kann dies jedoch vermeiden, wenn man die Fällung mit grossem Bleiüberschuss siedend heiss vornimmt und dann erst mit heisser Bleizuckerlösung, zuletzt aber mit Alkoholmischung auswäscht. Die Citronensäure wird nemlich bei genügendem Bleiüberschuss auch in der Wärme völlig abgeschieden, nur ist es wünschenswerth, dass man die freie Säure alsdann möglichst abstumpft. Will man jedoch so verfahren, so muss vorher erst der Alkohol weggedampft werden, weil Chlorblei in wässrigem Alkohol sehr schwer löslich ist. Man kann jedoch diese Uebelstände bei Gegenwart von Salzsäure alle umgehen, wenn man die Citronensäure erst als Kalkcitrat fällt und dieses dann in Bleicitrat durch Auflösen in Essigsäure und Fällen mit Bleizucker überführt. Zu diesem Zwecke verfährt man, wie folgt. Die alkoholische Flüssigkeit, welche die Citronensäure enthält, versetzt man mit Chlorcalcium; bildet sich hierbei ein Niederschlag (Spuren von Gyps oder oxalsaurem Kalk) so kann man ihn abfiltriren: Citronensaurer Kalk wird, da die Flüssigkeit sauer ist, durch Chlorcalcium auch in Weingeist nicht abgeschieden. Man macht nun mit Ammon alkalisch, wodurch sogleich in alkoholischer Lösung der citronensaure Kalk völlig abgeschieden wird.

In wässriger Lösung gibt citronensaures Ammon mit Chlorcalcium auch bei Ammon-Ueberschuss keine Fällung. Auch beim Kochen ist die Abscheidung nicht vollständig. In alkoholischen Flüssigkeiten (d. h. in solchen, die auf 1 Vol. Wasser mindestens $1^1/_2$ Vol. Alkohol enthalten) findet dagegen diese Abscheidung bei gewöhnlicher Temperatur sofort statt.

und ist so vollständig, dass z. B. wenige Millig. Citronensäure in salmiakhaltigem Wasser zu 100 CC. gelöst mit Chlorcalcium und Ammonüberschuss versetzt, sogleich eine Trübung geben, wenn das doppelte Volumen Alkohol zugesetzt wird.

Nachdem also auf diese Weise die Citronensäure als Kalkcitrat abgeschieden ist, wird dasselbe mit Alkohol ausgewaschen und dann in Essigsäure gelöst, was ziemlich leicht von Statten geht. Die Lösung versetzt man mit Bleizucker, filtrirt und bestimmt dann die Citronensäure wie vorher angegeben (nach ihrer Isolirung) acidimetrisch.

Die eben beschriebene Methode kann als die allgemeine angesehen werden; weil sie mit wenig Modification sich auch in complicirteren Fällen anwenden lässt.

Auch bei Gegenwart von Phosphorsäure ist die Methode ganz ähnlich auszuführen; ebenso wenn andere Basen, wie z. B. die alkalischen Erden, zugegen sind. Zum besseren Verständniss betrachtet der Verf. einen solchen

3. Fall, wo neben den vorigen Substanzen Kalk und Phosphorsäure zugegen sind und zwar in salzsaurer Lösung.

Man scheidet zunächst wieder aus der salzsauren Lösung die durch HS fällbaren Metalle ab, setzt dann essigsaures Ammon im Ueberschuss zum Filtrat und erwärmt zum Sieden, scheidet sich etwas ab (phosphorsaure Thonerde oder Eisenoxyd oder oxalsaurer Kalk), so wird abfiltrirt. Der Niederschlag ist jedoch möglicherweise weinsäurehaltig, weil sich etwas saurer weinsaurer Kalk bei Gegenwart von viel Kalk gern in essigsaurer Lösung abscheidet. Dies geschieht jedoch nicht, wenn die Flüssigkeit, wie hier anzunehmen, Salmiak in grösserer Menge enthält. Jedenfalls ist es günstig, den Niederschlag erst mit Wasser, dann mit heisser Salmiaklösung auszuwaschen und die salmiakhaltigen Waschwasser für sich auf Weinsäure durch Zusatz von viel essigsaurem Kali und Alkohol zu prüfen, eventuell dieselbe darin zu bestimmen.

Durch diese Vorarbeiten ist nun eigentlich dieser Fall schon auf den vorigen zurückgeführt; denn fällt man das erkaltete Filtrat mit Bleizucker, so enthält der Niederschlag wieder alle vorhergenannten Säuren und auch die Phosphorsäure. Durch Behandeln des Bleiniederschlages mit Ammon kommen dagegen nur citronen- und weinsaures Bleioxyd völlig in Lösung. Chlorblei wird theilweise zersetzt und von den übrigen gehen höchstens Spuren (wie schwefels. Bleioxyd) in Lösung, phosphorsaures Bleioxyd bleibt so gut wie völlig intact. Man verfährt daher auch bei Gegenwart von Phosphorsäure ganz ebenso wie vorher.

Durch die Fällung der meisten Säuren durch Bleizucker wird die Bestimmung der gelöst bleibenden sämmtlichen Basen sehr erleichtert, da sie nun alle in essigsaurer Lösung sind. Man kann z. B. durch Kochen Thonerde und Eisenoxyd abscheiden, im Filtrate Kalk durch oxalsaures Ammon und Magnesia durch Phosphorsalz fällen.*) Die Alkalien können im Filtrat nach Abscheidung der Phosphorsäure durch Eisenchlorid oder essigsaures Eisenoxyd als Chloride bestimmt werden.

Ebenso leicht ist die Bestimmung der im Bleiniederschlage nach Behandlung mit Ammon zurückbleibenden Oxalsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure. Man hat nur nöthig, mit Aetzkali zu übergiessen und etwas Schwefelammonium zur Abscheidung des Bleies hinzuzufügen, dann mit Essigsäure oder Salzsäure schwach anzusäuern, aufzukochen und zu filtriren. Das Filtrat theilt man in drei Theile, den einen versetzt man mit Chlorcalcium und Ammon im Ueberschuss, fügt gemessene Normal-Chlorbaryumlösung hinzu, erwärmt und titrirt mit Normal-Kalichromat den Ueberschuss. Dadurch wird die Schwefelsäure sehr gut und rasch bestimmt (Vgl. darüber Journal f. pract. Chemie 1872. S. 312.).

Die zweite Portion titrirt man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Chamäleon auf Oxalsäure.

Die dritte Portion endlich versetzt man mit Bleichnatron, erhitzt zum Sieden, übersättigt mit essigsaurem Natron und titrirt die darin enthaltene Phosphorsäure durch essigsaures Uranoxyd.

---

*) Es sei bemerkt, dass man für Titrirungen Kalk und Magnesia zugleich durch successiven Zusatz von oxals. Ammon und Phosphorsalz abscheiden kann. Löst man dann den Niederschlag in Salzsäure und theilt die Flüssigkeit in zwei Theile, so titrirt man den einen mit Chamäleon auf Oxalsäure, den andern versetzt man mit Chlornatron, wodurch die Oxalsäure zerstört wird, kocht, übersättigt mit essigsaurem Natron und titrirt die Phosphorsäure mit Uran, wodurch sich die Magnesia berechnet. Es ist dies wieder einer von den Fällen, in denen gemischte Niederschläge auf ihren Gehalt geprüft werden können, was bekanntlich gewichtsanalytisch nicht möglich ist. Es sei hier auch erwähnt, dass man Eisen und Mangan gleichzeitig fällen und bestimmen kann, indem man aus heisser essigsaurer Lösung durch Zusatz von Chlorwasser oder Bleichnatron das Eisen als Oxyd, das Mangan als Superoxyd fällt. Löst man dann den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz einer gemessenen Menge von $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure, erwärmt und titrirt den Oxalsäureüberschuss mit Chamäleon, so ergibt dies durch Berechnung das Mangan, reducirt man hierauf die Flüssigkeit mit Zink und titrirt wieder mit Chamäleon, so erfährt man die Menge des Eisens.

Nachdem der Verf. in Vorhergehendem die Bestimmung der beiden Fruchtsäuren in ganz allgemeinen Fällen gezeigt hat, geht er nun zu speciellen Zwecken über und wendet sich zunächst zur

Bestimmung der Weinsäure und Citronensäure in den Fruchtsäften.

Die Fruchtsäfte enthalten ausser den Fruchtsäuren in der Regel noch etwas Phosphorsäure, sowie gummöse, schleimige Bestandtheile und Farbstoffe. Von den Fruchtsäuren wird ausser Weinsäure und Citronensäure zumeist auch Aepfelsäure angetroffen und zwar häufig in ganz bedeutender, die andern Säuren überwiegender Menge. Es ist deshalb auf diese in sofern Rücksicht zu nehmen, dass sie nicht gleichzeitig bei ihrer Fällbarkeit durch Bleizucker mit den anderen Säuren fälschlich mit bestimmt wird.

Viele Fruchtsäfte sind so schleimig, dass sie sich nicht filtriren lassen. Dies gelingt jedoch, wenn man ein gleiches Volumen Alkohol zusetzt und einige Stunden stehen lässt. Man kann dann oft einen grossen Theil klar abgiessen oder filtriren und den Rest mit heissem Wasser auf dem Filter aussüssen. Ausser diesen Stoffen sind auch die Farbstoffe zuweilen so störend, dass man durch Titriren den allgemeinen Säuregehalt kaum fesstellen kann.

Wir werden jedoch sehen, dass diese Uebelstände die Ausführung der Bestimmung der Wein- und Citronensäure wenig benachtheiligen.

Den möglichst geklärten Saft fällt man mit Bleizucker. Der Niederschlag enthält die Weinsäure und Citronensäure, ausserdem aber auch Aepfelsäure resp. Phosphorsäure und Oxalsäure. Ueberdiess reisst der Niederschlag auch viel Farbstoff und schleimige Substanzen mit nieder. Man wäscht denselben mit wässrigem Alkohol aus, übergiesst ihn dann mit Ammon und filtrirt. Das Filtrat enthält alle Weinsäure, Citronensäure, sowie auch die Aepfelsäure und ist überdiess durch den Farbstoff, welcher mit gefällt wurde, mehr oder weniger gefärbt. Setzt man nun Schwefelammonium hinzu und säuert mit Essigsäure an, so wirkt das Schwefelblei stark entfärbend, so dass das Filtrat zuweilen farblos wird.

Man fällt nun zunächst die Weinsäure durch essigsaures Kali und Alkohol. Das Filtrat enthält Aepfelsäure und Citronensäure. Hierauf fügt man Chlorcalcium und Ammon nebst etwas Alkohol hinzu. Der Niederschlag enthält alle Citronensäure, aber auch Aepfelsäure. Wäscht man denselben jedoch mit kochend heissem Kalkwasser aus, so bleibt nur

citronensaurer Kalk zurück, während aller äpfelsaure Kalk gelöst wird. Der citronensaure Kalk ist in heissem Kalkwasser sehr schwer löslich, fast so wie kohlensaurer Kalk, der äpfelsaure dagegen löst sich leicht auf. Den citronensauren Kalk löst man dann in Essigsäure, fällt mit Bleizucker und bestimmt die Citronensäure, wie beschrieben.

War in dem Fruchtsafte Phosphorsäure, Oxalsäure oder Schwefelsäure zugegen, so bleiben diese in dem Bleiniederschlage nach Behandlung mit Ammon zurück und können dann, wie beschrieben, bestimmt werden.

In einigen Säften ist auch Traubensäure enthalten, welche sehr ähnliche Reactionen wie die Weinsäure besitzt und daher bei dem eben beschriebenen Verfahren in den Weinsteinniederschlag eingeht. Löst man den traubensäurehaltigen Weinstein dann in Salzsäure, übersättigt mit Ammon und fügt Chlorcalciumlösung hinzu, so wird nur Traubensäure, aber keine Weinsäure als Kalksalz gefällt, weil der traubensaure Kalk in Salmiak unlöslich, der weinsaure löslich ist. Man kann den traubensauren Kalk, nachdem er erst mit heisser Salmiaklösung, dann mit reinem dest. Wasser ausgewaschen ist, trocknen und glühen, und dann aus dem zurückbleibenden kohlensauren Kalk die Traubensäure berechnen, da 50 Th. $CaO, CO_2 = 75$ Uv.

Bestimmung von Weinsäure und Citronensäure in schwer oder unlöslichen Substanzen, wie rohem Weinstein, citronensaurem Kalk etc. Die Weinsteine enthalten häufig Verfälschungen von Thon, Sand, Gyps etc. Qualitativ ist dies leicht zu erkennen, wenn man die zerriebene Substanz mit kalter Kalilauge digerirt, wodurch die weinsauren Verbindungen gelöst werden; während die erdigen Substanzen zurückbleiben und sich schon äusserlich zu erkennen geben.

Quantitativ verfährt man folgendermaassen. Die Substanz wird heiss in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst, dann mit oxalsaurem Ammon übersättigt und heiss abfiltrirt. Der oxalsaure Kalk wird mit Chamäleon titrirt. Das Filtrat versetzt man mit essigsaurem Kali und fällt daraus die Weinsäure unter Alkoholzusatz.

Zur Bestimmung des an Weinsäure gebundenen Alkalis hat man nur nöthig, die ursprüngliche Substanz zu glühen, und das durch Auslaugen der Glühmasse gewonnene Filtrat alkalimetrisch auf Pottasche zu titriren.

Um im citronensauren Kalk die Citronensäure zu bestimmen, löst man ihn in Essigsäure, fällt mit Bleizucker und bestimmt im Bleicitrat die Säure. Waren beide Säuren als Kalksalze zugegen, so löst man in

Salpetersäure, fällt mit Bleizucker und behandelt dann den Bleiniederschlag, wie wiederholt beschrieben.

Zur Bestimmung des relativen Säuregehalts in Most, Wein, Milch etc. Nach vielfachen Untersuchungen von Pavesi und Rotondi*) ist zu dem genannten Zweck Kalkwasser mit Rosolsäure als Indicator jeder anderen alkalischen Flüssigkeit vorzuziehen.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Zur Untersuchung der Milch. Sacc**) hat zu zeigen gesucht, dass die mit dem Namen «Lacto-Densimeter» (Rahmmesser) belegten Instrumente unzureichend seien, die Reinheit der Milch ausser Zweifel zu stellen und räth, die Benutzung derselben aufzugeben. Nach seinen Versuchen muss jede gute Milch, wenn man sie mit dem gleichen Volumen Weingeist von 70° Tralles (circa 0,88 spec. Gew.) vermischt, ein Coagulum geben, welches dasselbe Volumen einnimmt, wie vorher die Milch. Sobald dieses Coagulum in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, statt entschieden an die Oberfläche derselben zu steigen, ist dies ein Beweis, dass der Milch Wasser zugesetzt worden war.

Ob sich mittelst dieses Verfahrens nur ein sehr starker Wasserzusatz erkennen lässt oder ob auch schon ein geringerer Wasserzusatz auf diese Weise entdeckt werden kann, darüber finden sich in unserer Quelle keine Angaben.

L. Merklen***) stellte zur Prüfung dieses Verfahrens folgende Versuche an. In einen Reagircylinder gab er 10 CC. einer frisch der

*) Bericht d. deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 59.

) Aus le Technologiste durch Polyt. Notizbl. **29, 80.

***) Pharm. Centralhalle **15**, 129.

Kuh entnommenen und wohl durchschüttelten Milch und fügte 10 CC. Weingeist von 74⁰ am Centesimalalkoholometer hinzu. Nach der Mischung liess er absitzen. Ebenso operirte er mit einer Milch, welcher er $^1/_5$ lauwarmen Wassers zugesetzt hatte. Für einen dritten Versuch nahm er Milch, welche mit $^1/_5$ kalten Wassers verdünnt war. Nach zwei Tagen der Ruhe ergab sich in den drei Proben keine bemerkenswerthe Verschiedenheit. An der Oberfläche jeder Flüssigkeitsschicht befand sich nach dieser Zeit ein circa 1 Centimeter hoher flockiger Absatz, die übrige Flüssigkeitsschicht hatte das Aussehen der Milch, war nur etwas durchscheinend mit einem schwachen Stich in's Bläuliche.

Nach diesen Resultaten zu urtheilen ist auch die von Sacc angegebene Methode der Milchprüfung unzuverlässig, oder es sind bei ihrer Ausführung noch besondere Umstände zu beobachten, welche der citirte Bericht nicht erwähnt.

Zur Bestimmung des Wassergehalts der Kartoffelstärke hat, wie S. Cloëz*) berichtet, O. Bloch ein Instrument construirt, welches er Feculometer nennt.

Die Kartoffelstärke, welche in beständig wachsender Menge zur Fabrikation von Dextrin und Traubenzucker verwendet wird, bietet von der an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten «fliessenden» Stärke, in welcher der Wassergehalt nur 16 Procent beträgt, bis zur «grünen» Stärke, welche ungefähr 50 Procent Wasser enthält, verschiedene Grade der Wasserhaltigkeit dar. Die zwischen diesen beiden äussersten Punkten liegenden Grade der Wasserhaltigkeit sind nach dem Ansehen der Stärke oder durch Untersuchung derselben mit der Hand nur ziemlich schwer zu bestimmen und doch ist es sowohl für den Stärkemehlhändler als auch für den Dextrin- und Traubenzuckerfabrikanten wichtig, den wirklichen Stärkemehlgehalt einer gegebenen Probe von Kartoffelstärke sicher und in einfacher Weise ermitteln zu können. Zur Erreichung dieses Zweckes soll nun das Feculometer dienen, ein Instrument, vermittelst dessen man den Wassergehalt der Kartoffelstärke wenn auch nicht genau, so doch mit einer für die Bedürfnisse des Handels und der Industrie ausreichenden Annäherung bestimmen kann.

Das Bloch'sche Instrument ist ein Glasrohr, welches aus zwei Theilen von verschiedener Weite besteht. Der untere Theil, 22 Centi-

*) Bulletin de la Société d'encouragement, October 1873 p. 533 und Dingler's polyt. Journ. **209**, 397.

meter lang und 16 Millimeter weit, ist am Boden geschlossen, er dient dazu, die Kartoffelstärke aufzunehmen und den Titer derselben d. h. ihren Gehalt an wirklichem Stärkemehl anzugeben und ist zu diesem Zweck mit einer Scala versehen. Der obere Theil des Instrumentes, welcher an die untere Röhre angelöthet ist, dient gewissermaassen als Trichter; er bildet einen Cylinder von 18 Centimeter Länge und 28 Millimeter Weite und ist oben mit einem Glasstöpsel verschlossen.

Bloch ging, um sein Instrument zu graduiren, davon aus, dass die reine nicht durch die Wärme oder die Einwirkung von Säuren veränderte Kartoffelstärke, wenn sie mit überschüssigem Wasser zusammengebracht wird, sich mit einer gewissen Menge desselben verbindet, so dass nach Bloch eine Art Hydrat der Stärke entsteht, welches ein constantes Volumen einnimmt. Wenn man nämlich von einer Kartoffelstärke, deren Feuchtigkeitsgehalt man durch Austrocknen einer Probe derselben genau bestimmt hat, eine solche Menge abwägt, dass sie 10 Grm. trocknes d. h. wasserfreies Stärkemehl enthält und dieselbe in einer graduirten Röhre mit gewöhnlichem Quell- oder Flusswasser zusammenbringt, so findet man nach Bloch, nachdem man sie eine gewisse Zeit lang hat ruhig stehen lassen, dass sie den Raum von 17,5 CC. oder genauer 17,567 CC. einnimmt.

Dies ist nun der Ausgangspunkt für die Graduirung des Feculometers. Die untere Röhre desselben muss ungefähr 20 CC. fassen. Man misst in diese Röhre genau ein Volumen von 17,567 CC. ab und theilt das Stück der Röhre, welches von diesem Volumen eingenommen wird, von unten nach oben in 100 Theile von gleichem Inhalt. Jeder der so gebildeten Theile entspricht offenbar einem Procent trocknen Stärkemehls.

Um eine Kartoffelstärke zu untersuchen, nimmt man eine Durchschnittsprobe derselben, wägt 10 Grm. davon ab und bringt sie zusammen mit gewöhnlichem Wasser in das Feculometer; man schüttelt tüchtig um, so dass die Stärke gut in dem Wasser vertheilt wird, und lässt dann an der Innenwand der oberen Röhre des Instrumentes einen schwachen Wasserstrahl hinablaufen, so dass auch die hier hängen gebliebenen Stärkekörner in die untere Röhre getrieben werden. Man stellt darauf das Instrument mit seinem Inhalt 1—2 Stunden lang ruhig hin bis die Stärke sich gut abgesetzt hat, und liest dann an der graduirten Röhre die Anzahl Grade ab, welche die Stärke einnimmt. Diese Zahl gibt den Gehalt der untersuchten Probe an Stärkemehl in Procenten an.

Wenn die Kartoffelstärke verdorben ist, oder wenn derselben andere

Stoffe zugesetzt worden sind, so setzt sie sich nicht gehörig in der Röhre ab. Das Feculometer kann also in diesem Falle nicht zur Bestimmung des Wassergehaltes der Stärke dienen, zeigt aber wenigstens bestimmt an, dass dieselbe unrein oder verdorben ist.*)

Prüfung von Schmierölen. In neuerer Zeit kommen häufig bei Schmier- und Maschinenölen Verfälschungen mit Mineral- und Kohlenölen vor. Bis jetzt war das Kohlenöl durch seinen eigenthümlichen Geruch und seine Farbe leicht im Olivenöl zu erkennen, doch soll nach dem American Chemist neuerdings aus Schottland ein zur Verfälschung von Olivenöl besonders präparirtes Kohlenöl in grosser Menge eingeführt werden, welches ohne eigenthümlichen Geruch, Geschmack und Farbe sein und auch annähernd dasselbe specifische Gewicht wie Olivenöl haben soll, sich also zur Verfälschung desselben vorzüglich eignet. Dieses Kohlen- oder Mineralöl kann durch seine Unverseifbarkeit auf folgende Weise nachgewiesen werden. Man kocht das zu untersuchende Oel mit Aetznatron bis es verseift ist, dampft die gewonnene Seife im Wasserbade ein und behandelt den Rückstand mit Aether. Die Seife von reinem Oel ist unlöslich, während das Kohlenöl, wenn solches vorhanden war, sich löst. Die Lösung wird sorgfältig in einem graduirten Cylinder, den man in heisses Wasser einstellt, eingedampft. Da das Kohlenöl bei viel höherer Temperatur siedet als Aether, so bleibt ersteres im Cylinder zurück.

Ist Rüböl mit Mineralölen vermischt, so entwickelt dasselbe bei gelindem Erwärmen einen eigenthümlichen Geruch, und besitzt einen eigenthümlichen unangenehmen Geschmack. — Wenn ein verfälschtes Oel mit reinem Oel gemischt wird, so entstehen wellenförmige Streifen, wobei jedoch das erstere zu dem letzteren gegossen werden muss. (Dingl. polytech. Journ. **207**, 203.)

Zur Prüfung von Schiessbaumwolle empfiehlt R. Böttger**) folgendes Verfahren. Ueberschüttet man gut bereitete Schiessbaumwolle mit einer concentrirten Auflösung von Zinnoxydulnatron und erhält diese

*) Das Bloch'sche Feculometer wird in den grossen Mittelpunkten der Kartoffelstärke-Production Frankreichs mit Erfolg angewendet. Die Verwaltung der Hauptniederlagen von Kartoffelstärke zu Epinal bedient sich desselben schon seit mehr als 10 Jahren und der Geschäftsführer des Vereins für Kartoffelstärke-Fabrikation daselbst rühmt es ebenfalls sehr.

**) Deutsche Industriezeitung 1873 p. 18.

ungefähr 10 Minuten lang im heftigsten Sieden, so erhält man schliesslich eine vollkommen klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die mit einer grösseren Menge Wasser verdünnt werden kann ohne dass sie sich trübt oder etwas ausscheidet. Setzt man nach erfolgter Filtration derselben einen Ueberschuss von Salzsäure zu, so scheidet sich eine schleimige Masse aus, die, gehörig ausgesüsst, sich als regenerirte Cellulose und zwar ganz in derselben gelatinösen Form wie man sie beim Ausfällen einer Lösung von Baumwolle aus Kupferoxydammoniak durch Salzsäure erhält, zu erkennen gibt. Da Cellulose (gereinigte Baumwolle) an sich nach noch so langem Sieden mit einer Zinnoxydulnatronlösung nicht im mindesten verändert oder angegriffen wird, so kann dies Verhalten dazu dienen die Echtheit oder die richtige Bereitungsweise einer Schiessbaumwolle zu constatiren, indem bei Behandlung derselben mit einer Zinnoxydulnatronlösung jede Spur nicht in Trinitrocellulose übergeführter Baumwolle ungelöst bleibt.

Ueber das Verhalten der Fasern einiger Bromeliaceen gegen chemische Reagentien. Schlesinger*) beschreibt und erläutert durch Abbildungen das Aussehen der Fasern von Helecodea Leopoldi Lem. und Makrochordion tinctorium unter dem Mikroskop und schliesst daran einige Bemerkungen über das Verhalten derselben zu den gebräuchlichen Reagentien. Die Fasern der erstgenannten Pflanze schwellen mit Kupferoxydammoniak auf, drehen sich dabei um ihre Achse und bilden Schlingen und Knoten, andere blasen sich auch wellenförmig auf, während sich ihr Inhalt löst. Mit alkoholischer Jodlösung und darauf mit etwas verdünnter Schwefelsäure behandelt, nehmen die Fasern eine gelbrothe Färbung an; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie rasch zersetzt; durch Salpetersäure färben sie sich gelblich (nicht roth wie die Fasern des neuseeländischen Flachses); durch Natronlauge werden die einzelnen Fasern leicht von einander getrennt, so dass man ihre beträchtliche Länge kaum bestimmen kann. Die Fasern der zweitgenannten Pflanze blähen sich mit Kupferoxydammoniak ebenfalls auf, ändern aber dabei ihre Form nicht. Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie vollständig gelöst, durch Salpetersäure gelb gefärbt; mit Natronlauge endlich schwillt die Zellenwand stark auf und der Inhalt schrumpft zu einer feinen Linie zusammen, welche mitunter sogar vollständig verschwindet.

---

*) Journ. d. Pharm. & Chim. [4] **18**, 161 durch Chem. Centralbl. [3] **4**, 648.

Zur Erkennung verschiedener Faserstoffe in Geweben und Gespinnsten gibt Pinchon*) folgende Zusammenstellung:

Durch Behandlung mit Natron- oder Kalilösung wird

- Alles aufgelöst.
  - Gänzlich löslich in neutralem Zinkchlorür in der Kälte.
    - Die alkalische Lösung schwärzt sich nicht bei Zusatz von Bleisalzen . . . . Seide.
  - Nur theilweise in Zinkchlorür (kalt) löslich oder gar nicht.
    - Theilweise gelöst
      - Gelöster Theil schwärzt sich nicht auf Bleizusatz — der andere jedoch Wolle u. Seide.
    - Ungelöst.
      - Schwärzt sich auf Zusatz von Bleisalz Wolle.
- Unlöslich.
  - Chlorwasser mit Ammoniakzufügung machen die Faser rothbraun.
    - Die Faser röthet sich auf Zusatz von Salpetersäure und Untersalpetersäure . Phormium.
  - Es ist dies nicht der Fall.
    - Die Faser röthet sich mit alkoholischer Fuchsinlösung (1/20) und die Färbung widersteht dem Waschen.
      - Faser wird gelb durch Jod und Schwefelsäure . Hanf.
    - Faser wird gelb durch Kalilösung.
      - Faser bläut sich dadurch . . . Flachs.
    - Die angegebene Färbung des Fuchsin verschwindet bei Waschung. Kalilösung macht die Faser nicht gelb . . . . Baumwolle.
- Ein Theil des Stoffs gelöst.
  - Die Faser ist angegriffen.
    - Neutrales Zinkchlorür löst einen Theil.
      - Ein Theil schwärzt sich mit Bleisalz.
        - Kalilösung löst den noch unlöslich gebliebenen Theil u. den Rest das Schweitzer-sche Reagens Wolle, Seide u. Baumwolle.
      - Es schwärzt sich nichts mit Bleisalzen.
        - Ein Theil ist gelb geworden durch Pikrinsäurelösung, der andere bleibt weiss. Seide und Baumwolle.
    - Keine Lösung.
      - Ein Theil ist durch Salpetersäure gelb gefärbt, der andere nicht . . . . Baumwolle u. Flachs.

*) Allg. D. Polyt. Ztg. durch N. Jahrb. f. Pharm. **40**, 60.

Eine Vergleichung der amerikanischen Silbertiegelprobe mit der Ansiedeprobe haben Richter und Hübner*) ausgeführt.

Die Tiegelprobe wird in der Münze zu Guanaxuato in folgender Weise ausgeführt. Man mengt eine Einheit Erz von 320 Gran = 20,733 Grm. (1 Grm. = 15,434 Gran) mit 66 Grm. Glätte, 66 Grm. kohlensauren Natrons und 3 Grm. Kohle, thut das Gemenge in einen Thontiegel von 45 ^{mm} oberem und 30 ^{mm} unterem Durchmesser bei 145 ^{mm} innerer und 165 ^{mm} äusserer Höhe, gibt 20 Grm. Kochsalz darüber, setzt bis 40 Stück beschickter Tiegel in einen Windofen, dessen Rost 0,10—0,15 Meter hoch mit glühenden Holzkohlen bedeckt ist, so ein, dass sämmtliche Tiegel auf letzteren zu stehen kommen, aber nicht von Kohlen umgeben sind. Die Proben schmelzen bei geöffnetem Windofendeckel langsam ein, worauf man einige Kohlen zugibt, den Deckel schliesst, $^1/_2$ Stunde lang schmilzt, dann die Probe behufs des Erkaltens herausnimmt. Um den Silbergehalt der Glätte in Abzug bringen zu können, hat man 65 Gran derselben für sich reducirt und treibt das erfolgende Bleikorn mit durchschnittlich 0,002 Procent Silber, sowie dasjenige von der Hauptprobe auf einer Kapelle bei höherer Temperatur als in Freiberg und Clausthal ab, so dass keine Federglätte entsteht. Die Temperatur wird nicht durch Einsetzen kalter Scherben regulirt und bleibt die Muffelmündung von eingelegten Kohlen frei. (Auf der Grube Mellado besteht die Probebeschickung aus 16 Grm. Erz, 48 Grm. Glätte, 60 Grm. kohlensauren Natrons und 16—20 Grm. Kohlenpulver; letzteres bleibt bei viel Schwefelkies weg.

Die Proberesultate waren bei reicheren (a) und ärmeren bleiischen Erzen (b und c) folgende:

	a	b	c
Tiegelprobe	4,60 % / 4,36 «	0,100 %	0,156 %
Ansiedeprobe	4,51 «	0,112 «	0,160 «
Löthrohrprobe	4,55 «	—	—

Hieraus ergibt sich, dass die amerikanische Probe nicht genauer ist als die Ansiedeprobe.

Die Redaction der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung bemerkt hierzu: «Bei Untersuchung gold- und silberhaltiger Abgänge von Fournet**) hat die Ansiedeprobe mehr ausgebracht als die Tiegelprobe.

*) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **33**, 68 u. Chem. Centralbl. [3] **5**, 150.

) Berg- und Hüttenm. Ztg. **26, 102.

Nach Arents*) ist die Tiegelprobe für ärmere Golderze, welche im Wesentlichen Quarz und Eisenoxyd aber keine Schwefelmetalle in merklicher Menge enthalten, der Ansiedeprobe vorzuziehen, nicht wegen grösserer Genauigkeit, sondern weil sie minder umständlich und billiger ist; sind die Erze reich an Gold oder enthalten sie viel Kupfer, so ist, so wie auch für alle geschwefelten Gold- und Silbererze die Ansiedeprobe vorzuziehen. — Auf den Hüttenwerken der Sierra Almagrera in Spanien wird die Tiegelprobe für Silbererze ausgeführt.**)

Ueber die Vorsichtsmaassregeln, welche man bei der Probeziehung für die Analyse von Silberwaaren zu beachten hat, verbreitet sich G. Sire***) in einer ausführlichen Abhandlung, auf welche hier nur aufmerksam gemacht werden kann.

Zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen, Stahl etc. J. Moffat Johnston†) hat vorgeschlagen, die alkalische Blei- oder Silberlösung, in welcher man bei dem von R. Fresenius††) angegebenen Verfahren zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen etc. den durch Behandlung der Substanz mit Salzsäure neben Wasserstoff entwickelten Schwefelwasserstoff auffängt, durch eine Auflösung von Brom in Salzsäure zu ersetzen. Der Schwefelwasserstoff wird dann direct in Wasser und Schwefelsäure übergeführt, letztere mit Chlorbaryum gefällt und der schwefelsaure Baryt gewogen.

Zu gleichem Zwecke wendet Thomas M. Drown†††) eine Lösung von übermangansaurem Kali (1 Gramm des Salzes auf 200 CC. Wasser) an. Man lässt das entwickelte Gas durch mindestens 3 Flaschen oder Röhren mit der Chamäleonlösung gehen und vermeidet eine zu heftige Gasentwicklung. Lässt man das aus der 3. Flasche entweichende Gas durch eine alkalische Blei- oder Silberlösung streichen, so ist keine Spur einer Trübung wahrzunehmen.

Ist die Gasentwickelung völlig beendigt und hat man dann noch einige Zeit Luft durch den Apparat gesaugt, so wird der Inhalt der

*) Ebend. **26**, 85.

) Ebend. **27, 24.

***) Annales de chim. & d. phys. [5 sér.] **2**, 131.

†) Diese Zeitschrift **13**, 39.

††) Anleitung zur quantitativen Analyse von R. Fresenius 5. Aufl. p. 822.

†††) Vortrag gehalten vor dem American Institute of Mining Engineers im Februar 1874, vom Verfasser als Separatabzug aus dem Engeneering and Mining Journal (14. März 1874) eingesandt.

Waschflaschen in ein Becherglas gespült — an den Wänden etwa hängendes Manganhyperoxyd wird in etwas Salzsäure aufgelöst. Man fügt dann eine genügende Menge Salzsäure zu, um das übermangansaure Kali vollständig zu zersetzen und eine klare farblose Lösung zu erzeugen, aus welcher die Schwefelsäure direct ausgefällt werden kann. Wird die Lösung in Folge von Verunreinigungen des übermangansauren Kalis nicht völlig klar, so muss man vor der Fällung filtriren.

Um sich von der Brauchbarkeit seiner Methode zu überzeugen, hat der Verfasser ein und dieselbe Sorte Roheisen sowohl nach seinem als auch nach dem Verfahren von R. Fresenius analysirt und folgende Resultate erhalten.

Mit alkalischer Silberlösung		Mit Chamäleonlösung	
I.	0,0900 Procent	IV.	0,0880 Procent
II.	0,0890 »	V.	0,0920 »
III.	0,0920 »	VI.	0,0850 »
Mittel	0,0903 Procent.	Mittel	0,0883 Procent.

Differenz der beiden Mittelwerthe 0,002 Procent.

Auch bei Drown's Methode wird es sich empfehlen, den Einfluss der Luft auszuschliessen und die ganze Operation unter Anwendung von reinem Wasserstoff auszuführen, um jeder Oxydation des Schwefels im Schwefelwasserstoff vorzubeugen. Vergl. die Abhandlung von R. Fresenius, diese Zeitschrift **13**, 37.

Zur Bestimmung des Schwefels in Mineralkohlen und Coaks schlägt Eschka*) ein Verfahren vor, welches im wesentlichen auf der Oxydation des Schwefels durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Magnesia und kohlensaurem Natron und auf der Ueberführung der dabei theilweise gebildeten schwefligsauren Salze in schwefelsaure durch salpetersaures Ammon beruht. Die weitere Bestimmung des Schwefels geschieht auf bekannte Art durch Auslaugen und Fällen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Verfahren: 1 Grm. der möglichst fein geriebenen Probesubstanz wird mit 1 Grm. gebrannter Magnesia und 0,5 Grm. entwässertem kohlensaurem Natron innig gemischt und in einem unbedeckten schief liegenden Platintiegel über der Lampe in der Art erhitzt, dass blos die untere Hälfte desselben in's Glühen kommt. Um die Verbrennung, welche je

*) Oesterr. Zeitschr. **22**, 111 durch Chem. Centralbl. [3 Folge] **5**, 301.

nach der Natur der zu untersuchenden Substanz $^3/_4$ — 1 Stunde dauert, zu befördern, wird das Gemenge mittelst eines Platindrahtes öfters umgerührt. Nachdem die Kohle verbrannt ist — was man aus dem Uebergange der grauen Farbe des Gemenges in eine gelbliche oder bräunliche leicht erkennt — wird das vollständig erkaltete Gemenge mit 0,5 bis 1 Grm. salpetersaurem Ammon im Tiegel mit Hülfe eines Glasstabes innig verrieben und neuerdings bei aufgelegtem Deckel 5 — 10 Minuten lang geglüht. Das Gemenge, welches nach dem Glühen Pulverform beibehalten hat, wird hierauf in ein Becherglas von etwa 200 CC. Inhalt gebracht und mit Wasser übergossen. Der geringe am Tiegel haftende Rückstand wird mit Wasser unter Erwärmen aufgenommen und die hierbei erhaltenen Waschwasser werden mit der Hauptmasse vereinigt. Die gesammte Flüssigkeit — deren Volum auf circa 150 CC. gebracht wurde — wird erwärmt, filtrirt und mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert. Das Filtrat wird sodann in der Siedehitze mit Chlorbaryum gefällt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt, ausgewaschen und gewogen wie gewöhnlich. *)

Bei der Untersuchung von Coaks ist darauf zu sehen, dass das Probemehl möglichst fein gerieben ist, da gröberes Coakspulver der vollständigen Verbrennung mehr widersteht und die Operation verzögert. Sollten nach dem Uebergiessen des geglühten Gemenges mit Wasser schwarze Partikelchen sichtbar, also die Verbrennung nicht vollständig gewesen sein — was übrigens nur selten und zwar dann geschieht, wenn das Probemehl nicht fein genug war — so muss der nach dem Abfiltriren erhaltene Rückstand nochmals wie die ursprüngliche Substanz aber nur kürzere Zeit behandelt werden. Das Mischen der Probesubstanz mit Magnesia und kohlensaurem Natron kann im Tiegel selbst mit Hülfe eines Glasstabes vorgenommen werden. Es ist selbstverständlich, dass zur Probe nur gebrannte Magnesia und entwässertes kohlensaures Natron verwendet werden darf, indem sonst beim Glühen der Probe durch Entweichen von Kohlensäure resp. von Wasser Verluste entstehen können. Die gebrannte Magnesia wie sie im Handel vorkommt, enthält häufig wechselnde Mengen

---

*) Für Coaksanstalten, bei denen eine grössere Anzahl von Schwefelbestimmungen gleichzeitig vorzunehmen ist, empfiehlt sich, um die Berechnung zu ersparen, folgende Modification des Verfahrens: Man verwendet anstatt 1 Grm. nur 0,687 Grm. Probesubstanz, die gleiche Menge Magnesia und die Hälfte kohlensaures Natron. Es entspricht dann 1 Milligramm schwefelsaurer Baryt einem Schwefelgehalte von 0,02 Procent.

von schwefelsauren Salzen. Ist der Gehalt an letzteren erheblich, so müssen dieselben durch Auskochen mit kohlensaurem Natron entfernt werden. Ist hingegen der Gehalt der Magnesia an Schwefelsäure — welche letztere übrigens auch im kohlensauren Natron selten ganz fehlt — sehr gering, so genügt es, den Gehalt an Schwefel in der für eine Probe zu verwendenden Gewichtsmenge beider Präparate zu ermitteln, und hiernach das Endresultat zu corrigiren. Anstatt eines Platintiegels kann man sich auch eines Porcellantiegels bedienen; nur muss bemerkt werden, dass in diesem Falle die Verbrennung — namentlich von Coaks — merklich verzögert wird. Das salpetersaure Ammon soll mit der vollständig erkalteten Probe innig verrieben werden, da beim Hinzufügen desselben zur heissen Probe oder bei der Anwendung von gröberen Stückchen ein partielles Schmelzen stattfindet, wodurch das Herausnehmen aus dem Tiegel erschwert wird.

Nach dieser Methode erhält man den gesammten Schwefelgehalt der Substanz — auch den in Form von Gyps vorhandenen — als schwefelsauren Baryt; will man nur den nicht in Form von Gyps vorhandenen Schwefel bestimmen, so muss man vor Ausführung des angegebenen Verfahrens die Substanz mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron kochen, wie dies Fr. Crace Calvert*) vorgeschlagen hat. (H. F.)

Ueber die Prüfung des sublimirten Schwefels und der gewaschenen Schwefelblumen auf Arsen macht H. Hager**) folgende Mittheilungen:

«Nach der Pharmacopoea Germ. soll man das Arsen in dem sublimirten Schwefel und den sogenannten gewaschenen Schwefelblumen dadurch nachweisen, dass man diese mit Aetzammon digerirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Eine eintretende Trübung soll ein Beweis für die Anwesenheit von Arsen sein. Die Verfasser der Pharmacopoea gingen jedenfalls von den irrigen Ansichten aus, dass das Arsen nur als Schwefelarsen in dem Schwefel enthalten sein könne oder dass die arsenige Säure bei der Digestion des Schwefels mit Aetzammon in Schwefelarsen übergeführt werde. In der Wirklichkeit aber liegt die Sache ganz anders und zwar ist das Arsen in dem sublimirten Schwefel (dem schon einige Zeit gelegenen Schwefel) nur in seltenen Fällen als Schwefelarsen,

---

*) Diese Zeitschrift **12**, 331.

) Pharm. Centralh. **15, 149.

gewöhnlich aber als arsenige Säure vorhanden. Schwefelarsen löst sich allerdings leicht in Aetzammon und fällt aus dieser Lösung beim Uebersättigen mit Salzsäure auch wieder als Schwefelarsen aus. Arsenige Säure löst sich ebenfalls in Aetzammon, geht aber trotz der gleichzeitigen Anwesenheit des Schwefels bei der Digestion nicht in Schwefelarsen über. Bei Uebersättigung dieser Lösung mit Salzsäure kann daher nie eine Fällung oder Trübung entstehen, denn die freigemachte arsenige Säure bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Die Trübung wird jedoch sofort oder in kurzer Zeit nach Zusatz von Schwefelwasserstoff eintreten.*)

Entdeckung einer Verfälschung des Copaivabalsams mit Ricinusöl. Wayne**) hat mehrfach mit Ricinusöl verfälschten Copaivabalsam gefunden. Der verfälschte Balsam erscheint von grösserer Consistenz und etwas hellerer Farbe als der echte, namentlich die grössere Consistenz war es, welche den Verdacht einer Verfälschung erregte, da Geschmack und Geruch fast keinen Anhalt dafür gaben. Als das sicherste Mittel zur Entdeckung dieser Verfälschung empfiehlt der Verfasser das Petroleum-Benzin, welches reinen Copaivabalsam völlig löst, das Ricinusöl aber nicht.***) Schüttelt man einen derartig verfälschten Balsam mit dem dreifachen Volumen Benzin in einer Proberöhre, so entsteht eine milchige Mischung, welche sich bald klärt und in zwei Schichten sondert, deren untere das Oel enthält.

Versuche darüber, ob sich auch andere Substanzen, die etwa zur Verfälschung des Copaivabalsams dienen können wie venetianischer Terpentin und fette Oele auf diese Weise nachweisen lassen, ergaben dem Verfasser ein negatives Resultat.

---

*) Der Gegenstand ist für Apotheker und Apothekenrevisoren von gleicher Wichtigkeit, denn es sind Fälle denkbar, dass der Apotheker, die Anweisung der Pharmacopoea zur Richtschnur nehmend, seine Schwefelblumen arsenfrei findet der Revisor aber, den alten Untersuchungsmodus befolgend, in denselben Schwefelblumen einen starken Arsengehalt antrifft. — Sind behufs Darstellung des Sulphur depuratum die Schwefelblumen mit Aetzammon behandelt und gehörig ausgewaschen worden, so dürfte auf die oben angegebene modificirte Weise kein Arsen nachzuweisen sein, ja es ist sogar sicher, dass auch durch einfaches Behandeln mit Wasser die Schwefelblumen in den meisten Fällen fast arsenfrei gemacht werden können, weil das Arsen eben gemeiniglich nur als arsenige Säure vorhanden und diese Säure in Wasser (nicht kalkhaltigem) löslich ist.

**) Am. Journ. of Pharm. [4] 3, 326.

***) Ueber eine andere von Flückiger angegebene Methode zur Entdeckung von Ricinusöl im Copaivabalsam ist in dieser Zeitschrift 6, 489 berichtet.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Nachweis freier Säuren in thierischen Secreten. Rabuteau*) benutzt zum Nachweis freier Säuren z. B. im Magensaft, eine zuerst von Tardieu und Roussin angegebene Methode, welche darauf beruht, dass Amylalkohol die Salze der häufiger vorkommenden Säuren, wie der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure etc. nicht löst, wohl aber ihre Verbindungen mit Chinin. Um danach in einer Flüssigkeit freie Säure nachzuweisen, digerirt man dieselbe mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Chinin mehrere Stunden bei 40—50° C., verdampft sodann zur Trockne und zieht mit Amylalkohol aus. Der Amylalkohol hinterlässt nach dem Verdunsten das Chininsalz der in freiem Zustande vorhanden gewesenen Säure. Der Nachweis der Säure geschieht dann wie gewöhnlich. In manchen Fällen ist es vortheilhaft, sich statt des Amylalkohols des Chloroforms oder des Benzols zu bedienen.

Rabuteau hat das beschriebene Verfahren zum Nachweis der freien Salzsäure im Magensafte benutzt. Als weitere Beweise für diese Thatsache führt er an, dass der Magensaft Fluorcalcium zersetze, was eine organische Säure nicht thue und ausserdem die Flüssigkeit des Magensaftes jodsäurehaltigen Stärkekleister zu bläuen vermöge. Versetzt man nämlich eine Lösung von jodsäurehaltigem Jodkalium mit Stärkekleister und darauf mit einer Säure, so färbt sich bekanntlich die Flüssigkeit blau. Salzsäure bewirkt diese Reaction noch in einer Verdünnung von 1 : 1000, Milchsäure in derselben Verdünnung nicht im geringsten, der Magensaft dagegen sehr intensiv. Verf. schliesst hieraus, dass die freie Säure des Magensaftes nicht Milchsäure sein kann.

Nachweis von Pepton in eiweisshaltigem Urin. Nach Senator**) entfernt man aus dem albuminhaltigen Urin das Eiweiss durch Erhitzen, mit oder ohne Zusatz von Essigsäure, nach bekannter Methode und vermischt sodann das Filtrat unter Umschütteln mit dem 3fachen Volum Alkohol. Der entstandene Niederschlag löst sich nach dem Auswaschen mit Alkohol in Wasser, färbt sich beim Erhitzen mit Salpetersäure gelb,

*) Aus Gazette méd. de Paris 1874, Nro. 9. Durch Centralbl. f. d. med. Wissenschaft 1874, pag 572.

**) Virchow's Archiv, 60, pag. 476.

kurz zeigt alle Reactionen eines Eiweisskörpers. — Gerhardt*) beobachtete häufig Pepton in eiweissfreiem Urin, theils fand es sich als Vorläufer oder Nachzügler gewöhnlicher Albuminurie. — Senator konnte Pepton in jedem eiweisshaltigen Urin in geringer Menge nachweisen.

Zur Theorie der Fermentwirkungen. M. Traube**) hat schon im Jahre 1858 die Wirkung der Hefe und ähnlicher Fermente durch ihre Beziehung zum Sauerstoff zu erklären versucht. Von dieser Annahme ausgehend, vermuthete der Verfasser, dass auch anorganische, mit Beziehung zum Sauerstoff begabte Substanzen, unter Umständen eine ähnliche Wirkung wie Hefe auf den Zucker ausüben könnten. In der That führte eine Reihe von bei verschiedenen Temperaturen ausgeführter Versuche zu dem Resultat, dass Platinmohr, bei einer Temperatur von ca. 150—160° Zucker in wässeriger Lösung spaltet. Es bildet sich einerseits reine Kohlensäure, andererseits ein flüchtiger, durch den Geruch an Essigäther erinnernder Körper, der in Wasser reichlich löslich ist, durch Chlorcalcium in Form eines specifisch leichteren Oeles daraus abgeschieden wird und mit Jod und Kali die bekannte Jodoform-Reaction zeigt.

Ohne Gegenwart von Platinmohr zeigt der Zucker in wässeriger Lösung eine solche Spaltung nicht, sondern gibt bei einer Temperatur von 170—180° ohne Gasentwickelung, einen Niederschlag in Form schwach gebräunter, sehr dünner und darum häufig irisirender Häute, denen sich bei noch weiter gehender Erhitznng lösliche, tiefbraune, caramelartige Producte beigesellen. Der Verfasser verspricht eine Fortsetzung seiner höchst interessanten Versuche, wodurch allerdings der Hoffnung Raum gegeben wird, dass die gegenwärtig in das Gebiet der Physiologie versetzten Gährungserscheinungen wieder in ihre chemische Heimath zurückgeführt werden.

Durch das Platin wird, wie durch Essigferment, Sauerstoff auf Alkohol übertragen, unter Bildung von Essigsäure — wird Wasserstoffhyperoxyd unter Sauerstoffentwickelung zersetzt, wie durch die organisirten Fermente (Schönbein) — wird Zucker in ähnlicher Weise gespalten wie durch Hefe — sollte man da zur Erklärung der Gährungserscheinungen noch besondere Lebenskräfte zu Hülfe rufen müssen?

*) Wien. med. Presse 1871, pag. 1.

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, 7, 115.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Nachweis des Phosphors in fetthaltigen Gemengen. Auf die Löslichkeit des Phosphors in Aether und seinen bei nur kurze Zeit andauernder Berührung nahezu vollständigen Indifferentismus gegen wässeriges Ammon gründet van Bastelaer*) ein Verfahren zur Abscheidung desselben in gerichtlichen Fällen. Sind die Materien, aus denen der Phosphor abgeschieden werden soll, nicht flüssig, wie z. B. Phosphorpaste, so führt man sie zunächst durch Zusatz von Wasser in die Form eines hinreichend dünnen Breies über, um sie mit Aether beim Zusammenschütteln wenigstens für einige Augenblicke vollständig zu mischen, wobei man sowohl das Gewicht des ursprünglichen Materials als auch des zugesetzten Wassers bestimmt. Hierauf nimmt man etwa 100 Grm. der flüssigen Masse, versetzt sie mit ebensoviel Aether und lässt damit unter öfters wiederholtem tüchtigen Schütteln kalt 4 — 5 Stunden in Berührung. Man decantirt darauf den Aether, und wiederholt dieselbe Operation etwa noch dreimal. Die vereinigten Aetherauszüge werden vor Staub geschützt in einer flachen Schale bei 15—20 ^{0} C. der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei man etwas Wasser zusetzt, damit der Phosphor nach der Verflüchtigung des Aethers vor dem Contact mit der Luft geschützt ist. Wird sodann nach Entfernung des Aethers auf 50—60 ^{0} erwärmt, so vereinigt sich der Phosphor mit einem Theile des Fettes unter dem Wasser zu einer flüssigen Kugel, während die übrigen vom Aether aufgenommenen Stoffe sich an der Oberfläche als dünne Haut abscheiden. Das Phosphorkügelchen wird nun in einem kleinen Kölbchen mit etwa 10 — 15 Grm. concentrirtem Ammon übergossen, damit tüchtig geschüttelt und diese Behandlung mit gleichen Mengen einigemal wiederholt. Ist schliesslich das anhängende Ammon durch Waschen mit schwefelsäurehaltigem und zuletzt mit reinem Wasser beseitigt, so bleibt der Phosphor zwar von etwas weicher Consistenz, aber mit allen ihm sonst characteristischen physikalischen und chemischen Merkmalen zurück.

Ueber Ausscheidung des Morphiums bei toxikologischen Analysen. Um die Ausscheidung des Morphiums durch Ammoniak und Chlorammonium, sowie den so unangenehmen und schädlichen Amylalkohol zu um-

*) Pharm. Centralhalle 1873, pag. 105.

gehen, benutzt J. Guhl*) die Fällbarkeit des Morphiums durch doppelt kohlensaure Alkalien. Das Verfahren ist folgendes: Die mit Aether so viel als möglich entfärbte saure Lösung der Alkaloide wird erwärmt und sodann mit doppelt kohlensaurem Kali alkalisch gemacht. Man erwärmt gelinde zur Entfernung der Kohlensäure und schüttelt nach dem Erkalten wieder mit Aether, um die darin löslichen Alkaloide von gefälltem Morphium zu trennen. Zeigt der Aether nach dem Verdunsten keinen Rückstand mehr, so wird, ohne vorher zu erwärmen, durch ein kleines Filter filtrirt, der Rückstand mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen und dann das Morphium mit kochendem absolutem Alkohol gelöst. Dasselbe bildet nach dem Verdunsten vollkommen weisse, gut ausgebildete Prismen.

Die Methode hat noch den Vortheil, dass Natronlauge nicht zur Anwendung kommt, welche die Lösung oft dunkler färbt, einen Theil der in Aether unlöslichen Farbstoffe in lösliche Modificationen überführt, wodurch die Alkaloide der zweiten Gruppe also verunreinigt werden, und endlich dem ganzen Gemisch einen unangenehmen Geruch ertheilt, so intensiv, dass Coniin und Nicotin beinahe verdeckt werden.

In wie weit und in welchem Sinne sind physiologische Versuche an Thieren als Unterstützungsmittel des forensischen Nachweises giftiger Alkaloide und Glycoside zulässig von H. Köhler.**) Die Arbeit erlaubt keinen Auszug, daher ich mich damit begnüge, auf das Original zu verweisen.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Fresenius.

Das Aequivalentgewicht des Thalliums hat W. Crookes***) neuerdings nochmals bestimmt, indem er ermittelte, wieviel salpetersaures Thalliumoxydul aus einer bekannten Menge Thallium durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten wurde.

Die Behandlung des Thalliums mit Salpetersäure geschah in einem luftleer gemachten Kugelapparat; der Zutritt atmosphärischen Sauerstoffs war durch die sorgfältigsten Vorsichtsmaassregeln völlig ausgeschlossen. Ueberhaupt wurden in jeder Hinsicht alle denkbaren Vorsichtsmaassregeln

*) Schweizerische Wochenschrift für Pharm. 1874, pag. 37.

) Arch. der Pharm. **202, 244.

***) Proc. Roy. Soc. **20**, 475 und Chem. News **26**, 231.

getroffen, um die Bestimmung zu einer möglichst genauen zu machen. Eine ganz detaillirte Beschreibung der Ausführung seiner Bestimmung hat der Verfasser in Chem. News **29**, 14 etc. gegeben, auf welche wir bezüglich der Einzelheiten verweisen. Als Mittel von 10 sehr nahe mit einander übereinstimmenden Zahlen erhielt Crookes 203,64 für das Aequivalentgewicht des Thalliums.*)

Bei früheren Bestimmungen waren für das Aequivalentgewicht des Thalliums die Zahlen 203,00 von Crookes und 204,00 von Lamy gefunden worden.

Aequivalentgewicht des Kupfers. Gelegentlich seiner grösseren Arbeits-Beiträge zur Metallurgie des Kupfers**), über deren analytischen Theil bereits in dieser Zeitschrift **13**, 176 berichtet wurde, hat W. Hampe auch das Aequivalentgewicht des Kupfers neuerdings bestimmt und ist zu der Zahl 31,6648 gelangt, welche mit der von Berzelius gefundenen, 31,655, sehr gut übereinstimmt.

Auf die Darstellung eines chemisch reinen Kupfers wurde die grösste Sorgfalt verwandt; die Bestimmung selbst wurde unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln und mit grösster Gewissenhaftigkeit durchgeführt.

a) Darstellung des reinen Kupfers.

Auf die Darstellung eines wirklich chemisch reinen Kupfers, namentlich des zu den Aequivalentgewichtsbestimmungen benutzten, hat der Verfasser bei Beginn der Arbeit eine grössere Mühe verwandt, als nach den späteren Erfahrungen nothwendig gewesen wäre. Als Rohmaterial diente bester Altenauer Kupfervitriol, der an fremden Metallen enthielt:

Eisen	= 0,0107 %
Antimon	= 0,0123 «
Arsen	= 0,0064 «
Wismuth, Zink, Nickel . . .	Spur,
Silber	= 0,0006 «
	= 0,0300 %

Nachdem derselbe wiederholt umkrystallisirt war, ward seine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Rhodankalium versetzt, schweflige

*) Der wahrscheinliche Fehler dieser Zahl ist nach dem Verfasser 0,0022 und die Wahrscheinlichkeit, dass der wirkliche Werth zwischen 203,632 und 203,652 liegt ist 998,08 wenn Gewissheit = 1000 gesetzt wird.

) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen **21, 218.

Säure eingeleitet und das gefällte Kupferrhodanür durch wiederholtes Decantiren und Auswaschen gereinigt. Nach dem Trocknen röstete man dasselbe in der Muffel in grossen Porzellantiegeln völlig ab, löste den Rückstand durch anhaltendes Kochen in Schwefelsäure, filtrirte die verdünnte Lösung und dampfte sie zur Krystallisation ein. Von dem umkrystallisirten Vitriole wurde eine fast gesättigte Lösung hergestellt, je 500 CC. derselben mit 20 CC. reiner concentrirter Salpetersäure versetzt und das Kupfer elektrolytisch ausgefällt, wobei der Strom stets vor der Entfärbung der Lösung unterbrochen ward. Das erste Mal diente zur Ausfällung ein Platinconus, von dem man das ausgefällte Kupfer mit völlig chlorfreier Salpetersäure ablöste. Man brachte die Lösung in einer Platinschale zur Trockne und glühte den Rückstand. Das so erhaltene Kupferoxyd wurde in einer böhmischen Glasröhre durch völlig reines Wasserstoffgas reducirt und das poröse Kupfer sodann in Porzellanschiffchen in einer Porzellanröhre im Wasserstoffstrome geschmolzen. Zu den weiteren elektrolytischen Fällungen dienten Streifen, die aus dem erhaltenen chemisch reinen Kupfer gewalzt waren. Man liess auf einem solchen Blechstreifen etwa 100 Gramm Kupfer sich niederschlagen, zerbrach ihn dann in kleine Stückchen und kochte diese wiederholt mit Wasser aus, weil sich gezeigt hatte, dass die Stangen im Innern gewöhnlich etwas Vitriollösung einschlossen und zwar zwischen dem gefällten Kupfer und dem angewandten Blechstreifen, trotzdem dieser stets unmittelbar vor der Anwendung geglüht und mit concentrirter Schwefelsäure blank gebeizt war, also eine völlig reine metallische Oberfläche besessen hatte. Einmal wurde das Hervorquellen eines Tropfens Kupfervitriollösung beim Zerschlagen einer solchen Stange direct beobachtet, dann aber auch fast immer Schwefelsäure und Kupfer in dem zum Auskochen der Kupferstücke benutzten Wasser nachgewiesen. Da die Streifen vorher äusserlich auf das sorgfältigste abgespült waren, so konnte jener Vitriol nur eingeschlossen gewesen sein. Es mag hierin der Grund liegen, weshalb von fast allen Forschern, so z. B. von Dick, im elektrolytischen Kupfer stets geringe Mengen von Schwefel gefunden wurden, denn wenn solches Kupfer zwischen Kohle geschmolzen wird, so bildet sich aus dem eingeschlossenen Vitriol etwas Schwefelkupfer.

Das Auskochen der zerbrochenen Kupferstangen mit Wasser und dessen Erneuerung ward fortgesetzt, bis sich in den letzten Auszügen keine Spur von Schwefelsäure mehr nachweisen liess. Dann wurden die Stückchen getrocknet und in Porzellanschiffchen, von denen jedes etwa 50

Gramm fasste, in einer Porzellanröhre, durch welche ein Strom reiner trockener Kohlensäure hindurch ging, bei möglichst hoher Temperatur geschmolzen. Dabei mussten sich die etwa noch beigemengten Spuren von Kupfervitriol zerlegen und die gebildete schweflige Säure durch den Kohlensäurestrom entfernt werden. Nachdem das Kupfer etwa 1/4 Stunde lang flüssig erhalten war, liess man reines Wasserstoffgas durch die Röhre, um vollständige Reduction zu erzielen. Hielt der Wasserstoffstrom bis zum Erkalten des Kupfers an, so resultirte es stets porös; sollte es dicht ausfallen, so wurde, während das Kupfer noch flüssig war, der Wasserstoffstrom wieder durch einen Kohlensäurestrom ersetzt, und dieser bis zum Erkalten anhalten gelassen.

In dem so gewonnenen Kupfer liess sich keine Spur von Schwefel nachweisen, ebensowenig Sauerstoff oder irgend ein fremdes Metall.

Die anfängliche Fällung des Kupfervitriols mit Rhodankalium bezweckte die Beseitigung jeder noch so kleinen Einmengung von Wismuth, da jeder Rückhalt des Vitriols an diesem Metalle bei der Elektrolyse sich gleichzeitig mit dem Kupfer abgeschieden haben würde. Später zeigte es sich, dass derselbe Zweck weit bequemer zu erreichen sei. Man brauchte nur eine verdünnte Lösung des Altenauer Kupfervitriols mit ein wenig Kalilauge zu versetzen, bis etwas basisches Salz gefällt war, aufzukochen und die filtrirte Lösung einzudampfen, um Krystalle zu erhalten, in denen sich keine Spur von Wismuth nachweisen liess. Aus der Lösung dieser Krystalle ward das Kupfer in der nämlichen Weise wie vorhin elektrolytisch gefällt und weiter verarbeitet. Im Ganzen stellte der Verfasser während einiger Jahre über 10 Pfund chemisch reines Kupfer nach dem beschriebenen Verfahren dar.

b) Aequivalentgewicht des Kupfers.

Das Aequivalentgewicht des Kupfers wurde von Berzelius*) durch Reduction einer gewogenen Menge von reinem Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgases in einem kleinen gewogenen Glasapparate bestimmt.

1) 7,68075 Grm. Kupferoxyd verloren 1,55 Grm. O.

2) 9,6115 « « « 1,939 « «

In Beziehung auf das = 8 gesetzte Aequivalent des Sauerstoffs berechnete sich dasjenige des Kupfers

aus Versuch 1 zu 31,642,

« « 2 « 31,655.

*) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 1836, Bd. V, S. 121.

Der letzteren Zahl gab Berzelius den Vorzug. Sie hatte allgemeine Gültigkeit, bis 1844 Erdmann und Marchand*) bei Gelegenheit ihrer Versuche über die Richtigkeit des Prout'schen Satzes auch das Aequivalentgewicht des Kupfers nochmals bestimmten, «weil von Berzelius nicht bemerkt war, dass das im Apparate nach der Reduction enthaltene Wasserstoffgas, namentlich das in dem porösen Kupfer condensirte, entfernt oder in Rechnung gezogen worden sei.» Sie fällten aus Kupfervitriol, der Anfangs mit verdünnter Salpetersäure, dann mit reinem Wasser mehrmals umkrystallisirt war, galvanoplastisch Kupfer, lösten dies in reiner Salpetersäure und zersetzten das erhaltene salpetersaure Kupferoxyd durch starkes Glühen im Platintiegel über der Spirituslampe. «Das reine Kupferoxyd wurde bei den ersten Versuchen in einer an beiden Enden ausgezogenen Glasröhre über der Hess'schen Lampe ausgeglüht, während ein Strom trockener Luft darüber geleitet wurde, der bis zur völligen Erkaltung anhielt. Das geglühte und gewogene Oxyd wurde sodann, gleichfalls über der Hess'schen Lampe, mit Wasserstoffgas, das zuerst durch eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge, sodann durch Schwefelsäure und zuletzt durch ein weites und langes Rohr mit Kalistücken geleitet worden war, langsam reducirt. Das erhaltene Wasser wurde sorgfältig auf einen Gehalt an Salpetersäure geprüft, zeigte sich aber völlig frei davon. Ueber das im Wasserstoffstrome erkaltete Kupfer wurde ein anhaltender Strom von trockener atmosphärischer Luft getrieben und endlich das Rohr mit dem Kupfer gewogen und die Gewichte auf den luftleeren Raum reducirt. Hierbei wurde das specifische Gewicht des Kupferoxyds zu 6,4, das des Kupfers zu 8,9 angenommen. Eine Reduction der Gewichtsstücke auf den luftleeren Raum wurde nicht für nöthig erachtet, sie würde das Resultat in keinem Falle merklich ändern und konnte um so eher unterbleiben, als wir uns durchaus aus Platin gearbeiteter Gewichtssysteme bedienten, daher die Verschiedenheit im specifischen Gewichte der einzelnen Stücke fortfiel. Die Reduction würde bei den unmittelbaren Wägungen die Zehntel-Milligramme um wenige Einheiten ändern. Bei zwei Versuchen (im Folgenden mit luftleer gewogen bezeichnet) geschahen die Wägungen im luftleeren Raume, indem das Reductionsrohr nur vorn in eine Spitze ausgezogen, hinten mit einem kleinen Hahne versehen war. Nach dem Glühen wurde die Spitze abgeschmolzen, die Röhre luftleer gemacht und nach dem Verschliessen des Hahnes gewogen.»

*) Journ. für praktische Chemie, Bd. 31, Jahrgang 1844, S. 389.

1) 63,8841 Grm. Kupferoxyd gaben 51,032 Grm. Kupfer; reducirt auf den leeren Raum:

   63,8962 Grm. Kupferoxyd lieferten 51,0391 Grm. Kupfer.

   Daraus berechnete Marchand das Aequivalentgewicht des Kupfers zu 31,752; genauer ist 31,757.

2) 65,1466 Grm. Kupferoxyd gaben 52,0290 Grm. Kupfer; reducirt auf den leeren Raum:

   65,159 Grm. Kupferoxyd lieferten 52,0363 Grm. Kupfer.

   Daraus berechnete Marchand das Aequivalentgewicht des Kupfers zu 31,720; genauer ist 31,723.

3) 60,2878 Grm. Kupferoxyd, luftleer gewogen, gaben 48,1540 Grm. Kupfer.

   Daraus berechnete Marchand das Aequivalentgewicht des Kupfers zu 31,744; genauer ist 31,7487.

4) 46,2700 Grm. Kupferoxyd, luftleer gewogen, gaben 36,9449 Grm. Kupfer.

   Daraus berechnete Marchand das Aequivalentgewicht des Kupfers zu 31,696; genauer ist 31,695.

Im Mittel seiner Bestimmungen fand Marchand für das Aequivalentgewicht des Kupfers die Zahl 31,728, während eine genauere Berechnung der erhaltenen Werthe die Zahl 31,731 ergibt.

Die Art und Weise, wie Marchand die Reduction der gefundenen Gewichte auf den leeren Raum vorgenommen hat, nämlich ohne Rücksicht auf die von den Gewichtsstücken verdrängte Luft, ist principiell falsch, denn nur in Folge eines Unterschiedes im specifischen Gewichte des Gewogenen und der Gewichtsstücke wird überhaupt eine Reduction auf den leeren Raum nothwendig. Ebenso sind bei Versuch 3 und 4, wo nur Kupferoxyd und Kupfer im luftleeren Raume sich befanden, nicht aber die Gewichtsstücke, die Gewichte jener um das Gewicht eines den benutzten Gewichtsstücken gleichen Luftvolumens zu hoch gefunden. Führt man die erforderlichen Correctionen durch, indem man das specifische Gewicht des aus Platin bestehenden Gewichtssatzes zu 21, das des reinen Kupfers zu 8,94, das des Kupferoxyds zu 6,4 annimmt und berücksichtigt, dass 1 CC. Luft bei 10° C. = 0,001248 Grm. wiegt, so ergeben sich die in streng richtiger Weise auf den leeren Raum berechneten Zahlen aus den Marchand'schen Versuchen zu

1) 63,8931 Grm. Kupferoxyd gaben 51,036 Grm. Kupfer, Aequivalentgewicht des Kupfers . . . . = 31,756.

2) 65,1566 Grm. Kupferoxyd gaben 52,0332 Grm.
Kupfer, Aequivalentgewicht des Kupfers . . . = 31,719,
3) 60,28418 Grm. Kupferoxyd gaben 48,15115 Grm.
Kupfer, Aequivalentgewicht des Kupfers . . . = 31,7488,
4) 46,26725 Grm. Kupferoxyd gaben 36,94271 Grm.
Kupfer, Aequivalentgewicht des Kupfers . . . = 31,697,
Im Mittel Aequivalentgewicht des Kupfers . . . = 31,730.

Es erhob denn auch schon Berzelius*) gegen diese Versuche von Erdmann und Marchand das Bedenken, dass die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen weit grössere Abweichungen unter einander zeigten (die grösste ist = 0,059), als bei seinen Versuchen vorkämen (0,013), mithin weniger Vertrauen verdienten. Berzelius stellte die Abweichungen der Marchand'schen Zahlen noch etwas grösser dar, als sie sich aus den oben angeführten Werthen ergeben, indem er, was allerdings nicht zulässig war, bei den Berechnungen der einzelnen Versuchsreihen keine Reduction auf den leeren Raum vorgenommen hatte. Namentlich hierauf fussend, wiesen denn auch Erdmann und Marchand**) den an und für sich wohl begründeten Einwand von Berzelius zurück.

Seit jener Zeit haben alle möglichen zwischen 31,65 und 31,73 liegenden Zahlen für das Aequivalent des Kupfers in den Lehrbüchern figurirt, namentlich aber die abgerundeten Zahlen 31,70, oder auch wohl 31,75.

Eine Entscheidung in dieser Beziehung wurde auch durch die Arbeiten von Millon und Commaille***), welche im Mittel das Aequivalent des Kupfers zu 31,564 fanden, nicht herbeigeführt, da diese Untersuchungen in keiner Weise eine grössere Zuverlässigkeit, als die Erdmann- und Marchand'schen Arbeiten beanspruchen konnten, ein Ausspruch, den auch schon R. Fresenius†) gethan hat.

Wie wesentlich störend aber derartige Unsicherheiten über das Aequivalentgewicht eines Elements für sehr genaue Arbeiten sein können, ist bereits früher bei Besprechung des Aubel'schen Kupferoxydulbestimmungs-Verfahrens (S. 215 d. Bd.) dargethan worden. Die Nothwendigkeit für diese Methode das wirkliche Aequivalentgewicht zu kennen, gab

*) Berzelius, Jahresbericht, 1846. Bd. 25, S. 40.
**) Erdmann's Journal für praktische Chemie, 1846, Bd. 37, S. 72.
***) Journal für praktische Chemie, 1864, Bd. 92. S. 60.
†) Diese Zeitschrift 2, 474.

gerade Veranlassung zu einer Wiederholung der Aequivalentbestimmung des Kupfers. Hierzu wurden vier verschiedene Methoden eingeschlagen:

1) Zersetzung von Silbersalzen mittelst einer genau gewogenen Menge von chemisch reinem Kupfer und Auswägung des gefällten Silbers;
2) Bestimmung mit Hülfe des Faraday'schen Gesetzes der elektrolytischen Aequivalenz;
3) Reduction einer gewogenen Menge chemisch reinen Kupferoxyds durch Wasserstoffgas und Bestimmung des metallischen Kupfers;
4) Elektrolyse einer bekannten Menge chemisch reinen Kupfervitriols.

Zu 1. Da das Aequivalent des Silbers durch die klassischen Arbeiten von Stas*) mit aller Sicherheit zu 107,93 in Beziehung auf Sauerstoff = 8 festgestellt war, und die beabsichtigte Methode selbst die grösste Einfachheit bot, so erschien gerade sie als ganz besonders geeignet für den vorliegenden Zweck. Nichtsdestoweniger erwies sie sich als unbrauchbar und zwar in Folge eines merkwürdigen Umstandes, den völlig aufzuklären trotz aller Bemühungen dem Verfasser nicht gelungen ist.

Das ausgefällte fein zertheilte Silber nämlich, mochte es nun aus salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd durch das Kupfer abgeschieden sein, konnte mit heissem Wasser so lange ausgewaschen werden, als man immer wollte, stets zeigte das völlig klare Waschwasser beim Versetzen mit einem Tropfen sehr verdünnter Salzsäure eine mehr oder weniger starke Reaction auf Silber. Selbst als nach tagelangem Auswaschen mit vielen Litern kochenden Wassers von Neuem heisses Wasser auf den Niederschlag gegeben und die durchgelaufene Flüssigkeit in der erwähnten Weise geprüft wurde, trat die Silberreaction ein. In dem Glauben, dass das destillirte Wasser vielleicht irgend welche organischen Stoffe enthalte, die lösend wirken könnten, ward dasselbe mit Phosphorsäure und übermangansaurem Kali und die übergegangene Flüssigkeit wiederum für sich destillirt. Die Wirkung auf den Silberniederschlag blieb dieselbe. Wurden grössere Quantitäten des Waschwassers bis auf einige Tropfen eingedampft, so färbten sie sich

*) Stas, chemische Proportionen etc., Leipzig 1867, Verlag von Quandt und Händel.

bräunlich und setzten Silber ab, während die rückständige Flüssigkeit schwach alkalisch reagirte. Weder Salpetersäure, noch respective Schwefelsäure konnte darin nachgewiesen werden. Nahm man aber den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure auf, so gab diese Lösung mit Salzsäure einen sehr deutlichen Niederschlag. Ist demnach die Thatsache, dass jene Silberniederschläge auch bei noch so lange fortgesetztem Auswaschen mit heissem Wasser Silber an dieses abtreten, völlig sicher constatirt, so muss die Erklärung dieser Erscheinung vorläufig dahingestellt bleiben. Es hat fast den Anschein, als löse sich Silber in so äusserst feiner Zertheilung ein wenig als Silberoxyd in heissem Wasser auf. Wie dem auch sei, man erhält stets eine kleinere Menge Silber, als es dem Aequivalentverhältnisse nach der Fall sein müsste, oder was dasselbe ist, wenn man die gefundene Silbermenge für die Berechnung des Aequivalentgewichts des Kupfers zu Grunde legt, so fällt dieses zu hoch aus. Erwähnt sei weiter noch, dass das abgeschiedene Silber, obwohl es bei den Versuchen tagelang mit überschüssiger Silberlösung in Berührung gewesen war, ganz kleine Mengen von Kupfer enthielt, gleichgültig, ob die Fällung aus neutraler salpetersaurer Lösung oder angesäuerter schwefelsaurer Lösung erfolgt war. Das Silber muss deshalb wohl dieses Kupfer im metallischen Zustande eingemengt enthalten haben. Bei der Berechnung ward es von dem Gewichte des Silberniederschlags abgezogen, und da angenommen werden konnte, dass es kein Silber gefällt hatte, auch von dem eingewogenen Kupfer in Abzug gebracht.*)

Zu 2. Keinen besseren Erfolg als die oben beschriebene Versuchsreihe hatte eine zweite, welche auf das Faraday'sche Gesetz der elektrolytischen Aequivalenz basirt war. Trotz vielfacher Bemühungen vereitelten secundäre Prozesse in den Zersetzungszellen die Gewinnung brauchbarer Resultate. Es sollen deshalb die Versuche nur in möglichster Kürze angeführt werden.

Man brachte in ein Gefäss eine Lösung von 50 Gramm reinen Kupfervitriols in 400 CC. Wasser, in ein anderes 600 CC. Höllensteinlösung, welche 72 Gramm Silber enthielt, stellte in beide Gläser eine Platinspirale und einen Platinconus und liess den Strom 24 Stunden hindurchgehen. Das Herausnehmen, Abspülen und Trocknen der Platin-

---

*) In der Originalabhandlung, auf welche wir dieserhalb verweisen, sind die betreffenden Versuche mitgetheilt.

mäntel, nach Unterbrechung des Stromes, geschah möglichst rasch. Es wog das in schönen Dendriten angewachsene Silber 26,4462 Gramm, das Kupfer 6,9809 Gramm. Danach würde das Aequivalent des Kupfers = 28,5 sein. Die zu grosse Silbermenge hat wahrscheinlich darin ihren Grund, dass eine Gasentwickelung am positiven Pole etwas des hier gebildeten Silbersuperoxyds in die Höhe führte und auf den negativen Pol fallen liess, wo es dann haften blieb, respective sich zersetzte.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurde bei einem zweiten Versuche eine dicke Silberplatte als positiver Pol benutzt und eine ganz concentrirte Silberlösung verwandt, weil sich aus einer solchen das Silber am besten in fest haftenden Dendriten abscheidet. Damit in der neutralen Kupfervitriollösung während der Elektrolyse keine Säure frei werden und das abgeschiedene Kupfer angreifen konnte, diente als positiver Pol ein Streifen dieses Metalls. Nachdem der Strom 16 Stunden hindurchgegangen war, wog das abgeschiedene Kupfer 10,0709 Gramm, das abgeschiedene Silber 33,8304 Gramm, wonach sich das Aequivalent des Kupfers zu 32,1 berechnet.

Zu einer weiteren Versuchsreihe benutzte man krystallisirtes Silbercyankalium. Da dasselbe für sich allein bei der Elektrolyse am negativen Pole Kalium, das seinerseits Silber fällt, abscheidet, am positiven Pole aber Cyansilber und Cyan, von denen ersteres die Leitung unterbricht und letzteres durch Zersetzungsprodukte die Flüssigkeit bald bräunt, so verwandte man eine Lösung, welche auf 50 Gramm Silbercyankalium 20 Gramm Kali und 20 Gramm Cyankalium enthielt. Das zweite Gefäss war mit einer Lösung von 32 Gramm reinen Kupfervitrioles versehen. Der Strom entwickelte in 30 Minuten 120 CC. Knallgas und ging 24 Stunden durch die Flüssigkeit hindurch. Es wog das ausgeschiedene Silber 19,9863 Gramm, das gefällte Kupfer 5,0502 Gramm. Danach würde das Aequivalent des Kupfers = 27,2 sein.

Als dieser Versuch dahin abgeändert wurde, dass als Anode eine Silber- resp. Kupferplatte diente, erhielt man nach 10stündiger Einwirkung des Stroms 2,0884 Gramm Kupfer und 6,9860 Gramm Silber. Hieraus leitet sich das Aequivalent des Kupfers zu 32,2 ab.

Zu 3. Die Aequivalentbestimmung des Kupfers durch Reduction einer gewogenen Menge chemisch reinen Kupferoxyds mittelst Wasserstoffgases bot nur in der Gewinnung eines wirklich chemisch reinen Oxyds einige Schwierigkeiten. Der Verfasser löste das nach der beschriebenen Methode dargestellte reine Kupfer in reiner Salpetersäure, die durch vor-

sichtige fractionirte Destillation einer an sich schon sehr reinen rothen rauchenden Salpetersäure gewonnen war und in welcher sich auf keine Weise ein Chlorgehalt nachweisen liess. Ebensowenig hinterliessen grössere Mengen derselben beim Abdampfen einen wägbaren Rückstand. Der letzteren Prüfung unterwarf man auch das zur Verwendung kommende Wasser, welches durch Destillation mit übermangansaurem Kali und Phosphorsäure und nochmalige Destillation des zuerst erhaltenen Produkts gewonnen war. Man dampfte die Lösung des salpetersauren Kupferoxyds in einer geräumigen Platinschale ein, bis der Inhalt fast gänzlich aus basischem, unlöslichem Salze bestand, das nach dem Aufkochen mit Wasser abfiltrirt wurde. Hätte man Kupfernitrat völlig zur Trockne gebracht, so würde nach dem Glühen ein grosser Theil des Oxyds in Form dichter Klumpen erhalten worden sein, während das lockere basische Salz bei gleicher Behandlung ein zartes Pulver von Kupferoxyd hinterliess. Nur ganz kleine Mengen des basischen Nitrats wurden auf einmal in Platintiegeln über der Berzelius'schen Lampe geglüht, da bei Anwendung grösserer Massen leicht Theilchen im Innern einer vollständigen Zersetzung entgangen wären.

Alle diese Manipulationen durften nicht in den gewöhnlichen Arbeitsräumen des Laboratoriums vorgenommen werden, da hier die mit Dämpfen und Staubtheilchen aller Art geschwängerte Luft eine völlige Reinhaltung des Präparates unmöglich machte; wenigstens konnte es nur dieser Ursache zugeschrieben werden, dass das vor Befolgung einer solchen Vorsichtsmaassregel dargestellte Kupferoxyd Spuren von Chlor enthielt, die sich bei der Reduction mit Wasserstoff deutlich zu erkennen gaben. Erst als das Eindampfen des salpetersauren Kupferoxyds etc. in besonderen, zu keinen anderen Arbeiten benutzten Räumen geschah, erwies sich das erhaltene Präparat als völlig rein.

Zu der Reduction dienten kurze böhmische Glasröhren, welche an beiden Enden so weit ausgezogen waren, dass sich diese bequem mit Kautschukröhren verschliessen liessen, in deren anderen Enden Glasstäbchen steckten. Eine solche Reductionsröhre ward zunächst ausgeglüht, während ein völlig trockener Luftstrom hindurch ging, der bis zum Erkalten derselben anhielt, dann sofort sorgfältig verschlossen und ausgewogen. Jede einzelne Wägung, bei der alle nur möglichen Vorsichtsmaassregeln beobachtet wurden, wiederholte man mindestens 3mal, nachdem inzwischen die Röhre wieder im trockenen Luftstrome ausgeglüht und erkaltet war, um auch die kleinsten, aus Verschiedenheiten in den Ober-

flächencondensationen entstehenden Differenzen des Gewichts möglichst auszugleichen.

Die Röhre wurde darauf mit Kupferoxyd sauber gefüllt, und mit diesem 1 Stunde lang geglüht, während auf das sorgfältigste durch Kalilauge, Silberlösung, Schwefelsäure, Chlorcalcium und Aetzkalistücke gereinigtes Sauerstoffgas sie durchstrich. Nach dem Erkalten ersetzte man den Sauerstoffstrom durch einen ebenso gereinigten Luftstrom, der wenigstens 10 Minuten lang anhielt, so dass aller Sauerstoff verdrängt sein musste. Nach sofortigem Verschluss erfolgte das Wägen. Die ganze Operation wurde ein- bis zweimal wiederholt, wobei aber keine Aenderungen im Gewichte eintraten.

Die Reduction erfolgte durch chemisch reines Wasserstoffgas. Man erhitzte Anfangs mässig, zuletzt sehr stark, um das Kupfer zum Sintern zu bringen. Nach dem völligen Erkalten im Wasserstoffstrome ward trockene reine Luft 10 Minuten lang über das Kupfer geleitet, die Röhre verschlossen und gewogen. Auch hier ward das Glühen im Wasserstoffstrome etc. noch ein- bis zweimal wiederholt, ohne aber Aenderungen im Gewichte zu erzielen.

Das bei der Reduction auftretende Wasser hatte keinerlei Wirkung auf Lackmus, gab mit Silberlösung nicht die geringste Trübung (was bei den ersten Versuchen, die deshalb auch verworfen werden mussten, deutlich der Fall gewesen war), ebensowenig mit Eisenvitriol und Schwefelsäure eine Reaction auf Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Da mehrfach behauptet worden ist, das poröse Kupfer condensire Wasserstoff auf der Oberfläche, so wurde die Reductionsröhre mit einem gewogenen Chlorcalciumrohre verbunden, trockenes Sauerstoffgas hindurch gelassen und erhitzt. Mit dem Kupfer hätte gleichzeitig das condensirte Wasserstoffgas verbrennen und sich als Wasser in dem Chlorcalciumrohre ansammeln müssen. Letztere zeigte aber niemals eine Gewichtszunahme, wenn der Versuch sofort nach dem letzten Auswägen der Reductionsröhre vorgenommen wurde, sondern nur dann, wenn vor der Ausführung längere Zeit verflossen war. In diesem Falle hatte nämlich das poröse Kupfer, ungeachtet der Kautschukverschlüsse, einige Milligramme Wasser aus der Luft angezogen, wie sich durch das grössere Gewicht der Röhre, verglichen mit demjenigen unmittelbar nach der Reduction, leicht beweisen liess.

Die rasche Oxydation des Kupfers beim Glühen im Sauerstoffstrome gab Veranlassung zu versuchen, ob es nicht möglich sei, auf diese Weise

wieder rückwärts das Kupfer gänzlich in Oxyd zu verwandeln und so die schärfste Controle für seinen Sauerstoffgehalt zu gewinnen. Leider erwies sich dies als nicht möglich. Selbst nach 24 stündigem Glühen in Sauerstoffgas hatten 16,2280 Gramm des auf obige Weise erhaltenen Kupfers 4,0630 Gramm Sauerstoff statt 4,0980 Gramm aufgenommen. Das Kupferoxyd war steinhart und so dicht, dass die Unmöglichkeit einer völlig durchdringenden Einwirkung des Sauerstoffs gar nicht befremden konnte.

Behufs der Reduction der gewonnenen Zahlen auf den leeren Raum dienten die nachstehenden Anhaltspunkte. Die Wägungen waren bei einer durchschnittlichen Temperatur von 10⁰ C. ausgeführt und bei einem Barometerstande, der zufällig mit dem mittleren für Clausthal = 0,7106 m. fast genau übereinstimmte. Für diese Verhältnisse beträgt das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft

$$1{,}29318 \cdot \frac{710{,}6}{769} \cdot \frac{273}{273 + 10} \text{ Milligrm.} = 0{,}001166319 \text{ Grm.}$$

Die Gewichtsstücke bis zu 1 Gramm bestanden aus Messing von dem specifischen Gewichte 8,6, die kleineren aus Platin, dessen specifisches Gewicht = 21 gesetzt werden konnte.

Das specifische Gewicht des reinen Kupfers beträgt . . 8,945,*)
« « « « « Kupferoxyds beträgt . 6,4.

Man erhielt folgende Resultate:

Versuch No. I.

20,3260 Gramm Kupferoxyd gaben 16,2280 Gramm Kupfer.
Reducirt auf den leeren Raum:

Kupferoxyd . . .	= 20,3270	Gramm,
Kupfer	= 16,2279	«
Sauerstoff	= 4,0991	Gramm.

Daraus berechnet sich das Aequivalentgewicht des Kupfers zu 31,6711.

*) Hampe hat auch eine Bestimmung des spec. Gewichts des chemisch reinen Kupfers ausgeführt, bezüglich deren wir auf die Originalabhandlung verweisen müssen. Er erhielt dabei folgende Zahlen:

	uncorrigirtes specifisches Gewicht	corrigirtes specifisches Gewicht
Versuch No. I.	8,9552	8,944
„ „ II.	8,9565	8,945

Versuch No. II.

Kupferoxyd der nämlichen Darstellung.

20,68745 Gramm Kupferoxyd gaben 16,51675 Gramm Kupfer.

Reducirt auf den leeren Raum:

Kupferoxyd . . .	= 20,68851	Gramm,
Kupfer	= 16,51669	«
Sauerstoff . . .	= 4,17182	Gramm.

Daraus berechnet sich das Aequivalentgewicht des Kupfers zu 31,6729.

Versuch No. III.

Kupferoxyd einer anderen Darstellung.

10,10745 Gramm Kupferoxyd gaben 8,06927 Gramm Kupfer.

Reducirt auf den leeren Raum:

Kupferoxyd . . .	= 10,10793	Gramm,
Kupfer	= 8,06926	«
Sauerstoff . . .	= 2,03867	Gramm.

Daraus berechnet sich das Aequivalentgewicht des Kupfers zu 31,6648.

Die Uebereinstimmung, welche diese Zahlen unter sich zeigen, spricht sehr für ihre Zuverlässigkeit. Als Mittel ergibt sich aus ihnen das Aequivalentgewicht des Kupfers in Beziehung auf Sauerstoff = 8 zu 31,6696.

Zu 4. Die Resultate einer einzigen Methode mögen noch so gut übereinstimmen, immerhin können sie angezweifelt werden, weil ihre Gleichheit nicht ausschliesst, dass das Verfahren möglicherweise eine unbekannte Fehlerquelle von constanter Grösse enthalte. Sobald aber nach unabhängigen Methoden identische Resultate gewonnen werden, muss jeder Zweifel an deren Richtigkeit fallen.

Aus diesem Grunde bemühte sich der Verfasser, nachdem die beiden zuerst aufgeführten Methoden der Aequivalentbestimmung des Kupfers sich als unbrauchbar erwiesen hatten, die dritte aber mit dem von Berzelius, Erdmann und Marchand befolgten Verfahren übereinstimmte, das Aequivalentgewicht des Kupfers noch anderweitig zu ermitteln.

Sehr geeignet erschien zu diesem Zwecke die Elektrolyse von Kupfervitriol. Dieses Salz lässt sich leicht in chemischer Reinheit herstellen und enthält im wasserleeren Zustande nur Kupfer, Schwefel und Sauerstoff, also, da der Sauerstoff die zu 8 angenommene Grundlage der Aequivalente bildet, nur ein Element, dessen Aequivalent möglicherweise fehlerhaft sein und dadurch zu einer unrichtigen Aequivalent-

gewichtsbestimmung des Kupfers Veranlassung geben könnte. Nun gehört aber der Schwefel gerade zu den Elementen, deren Aequivalentgewichte Stas mit unübertrefflicher Genauigkeit ermittelt hat. Nach ihm ist das Aequivalent des Schwefels 16,037, wenn das des Sauerstoffs = 8 gesetzt wird. Einwürfe principieller Natur gegen die Zulässigkeit der Methode dürften mithin nicht vorliegen.

Die Darstellung des Vitriols geschah auf folgende Weise:

Elektrolytisch gefälltes Kupfer aus dem durch Rösten von Kupferrhodanür etc. gewonnenen Vitriole ward in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure in einer Platinschale eingedampft, bis längere Zeit Schwefelsäuredämpfe entwichen waren, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit nochmals bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen abgedampft, um jede Spur von Salpetersäure zu entfernen. Darauf löste man die Salzmasse in einer eben hinreichenden Menge von kochendem Wasser, dampfte die völlig klare Lösung in der Platinschale sehr stark ein, liess unter fortwährendem Umrühren erkalten, und sog den Krystallbrei mit Hülfe der Bunsen'schen Pumpe auf einem Platinconus vollständig aus, was nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser wiederholt wurde. Den so gewonnenen Vitriol krystallisirte man noch zweimal in der nämlichen Weise um. Es war dann sicher alle freie Schwefelsäure entfernt. Sobald man diesen Punkt erreicht hatte, trat ein eigenthümlicher Umstand ein, dessen anfängliche Nichtbeachtung eine ganze Reihe von Versuchen verdarb. Die Lösung des völlig säurefreien Kupfervitriols trübte sich nämlich beim Kochen und setzte eine geringe Menge eines basischen Salzes ab, dessen Analyse zu der Formel

$$CuO,SO_3 + 3\,[CuO,HO]$$

führte.

Dieses Salz löste sich beim Erkalten in der Flüssigkeit zum grössten Theile wieder auf, völlig aber erst nach längerer Zeit. Da nun Anfangs bei dem Umkrystallisiren durch das sofortige Abfiltriren nach dem Erkalten die Flüssigkeit entfernt war, welche bei längerer Einwirkung wieder lösend gewirkt hätte, so blieb das basische Salz den Krystallen beigemengt und ward später Veranlassung, dass sich der entwässerte abgewogene Vitriol nicht wieder völlig klar in Wasser löste. Die Menge des zurückbleibenden grünlichen Salzes betrug auf 40 Grm. entwässerten Vitriols etwa 0,035 Grm. Die Nichtberücksichtigung desselben musste das Aequivalentgewicht des Kupfers etwas zu hoch finden

lassen. Der Verfasser erhielt denn auch die Zahlen 31,69, 31,70 und 31,71.

Nachdem erkannt war, dass die Lösung des völlig neutralen Kupfervitriols beim Kochen partiell in ein saures und ein basisches unlösliches Salz zerfällt, wurde das nach der dritten Krystallisation erhaltene Gemenge von neutralem Salze mit etwas basischem Sulfat in so vielem Wasser gelöst, dass beim Erkalten nichts auskrystallisiren konnte. Nach mehrtägigem Stehen und Umrühren filtrirte man die Flüssigkeit von den ungelöst gebliebenen Resten des basischen Salzes klar ab und liess sie über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren. Diese Krystalle, die sich völlig klar in Wasser lösten und die Erscheinung des Trübewerdens der Lösung beim Kochen sehr deutlich zeigten, wurden nach dem Absaugen mit dem Bunsen'schen Apparate über Schwefelsäure getrocknet, dann in einer Schale ausgebreitet und 12 Stunden lang im Luftbade bei 100^0, 12 weitere Stunden bei 250^0 C. entwässert. Das weisse Mehl ward dann in grosse, genau gewogene Stöpselgläser gefüllt und diese ca. 60 Stunden im Luftbade einer Temperatur von 250 bis 260^0 ausgesetzt, so lange nämlich, bis drei, jedesmal nach 8 Stunden wiederholte Wägungen völlig übereinstimmten. Behufs des Wägens nahm man die Röhren heiss aus dem Luftbade, verschloss sie sofort luftdicht mit den zugehörigen sehr gut eingeriebenen Stöpseln und liess sie unter einer hermetisch abgesperrten Glocke über Schwefelsäure erkalten, was etwa eine Stunde Zeit erforderte. Vor dem Auswägen ward der Stöpsel einen Moment gelüftet, um die innere Luft mit der äusseren ins Gleichgewicht zu setzen.

Zeigte sich das Gewicht constant, so ward der Inhalt einer Röhre in ein trockenes Glas entleert, wobei die grösste Vorsicht beobachtet werden musste, um ein Verstäuben zu vermeiden. Das leere Röhrchen stellte man mit der Oeffnung nach unten in ein kleines Becherglas mit warmem Wasser, so dass sich die im Innern haftenden Partikelchen allmählich ohne jeden Verlust lösen konnten. Der Stöpsel ward sorgfältig abgespritzt.

Wäre der entwässerte Vitriol sofort mit Wasser übergossen worden, so würde in Folge der heftigen Erhitzung ein Verstäuben des Pulvers, auch wohl gar ein Springen des Becherglases kaum zu vermeiden gewesen sein. Man liess ihn deshalb mehrere Tage an feuchter Luft stehen, bis er eine hinlängliche Menge von Feuchtigkeit angezogen hatte, löste ihn dann in Wasser — auf 40 Grm. etwa 500 CC. — und goss

die beim Abspülen des Stöpsels erhaltene Flüssigkeit dazu. Es erfolgte eine völlig klare Lösung, welche man mit 20 CC. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht versetzte und nun der Elektrolyse unterwarf. Bei einer Stromstärke von etwa 125 CC. Knallgas pro 30 Minuten erschien die Flüssigkeit nach ungefähr 48 Stunden bereits völlig farblos, man liess aber den Strom, nachdem alle Seitenwände des Glases, an die etwas der Flüssigkeit gespritzt war, sorgfältig abgespült waren, noch 12 Stunden länger einwirken. Dann ward die Lösung mittelst eines Hebers in einen grossen Kolben abgezogen, während man in demselben Maasse Wasser nachgoss, so dass das Niveau der Flüssigkeit gleich hoch blieb. Erst wenn am positiven Pole keine Gasentwickelung mehr stattfand, als sicheres Zeichen, dass alle Säure entfernt war, ward der Strom unterbrochen, der Platinconus mit dem prachtvoll aussehenden Kupfer rasch mit absolutem Alkohol abgespritzt, getrocknet und gewogen.

Die abgezogene Flüssigkeit dampfte man völlig zur Trockne, nahm den Rückstand mit Salzsäure auf, filtrirte von etwas Kieselsäure, die aus dem Glaskolben stammte, ab und fällte die Lösung mit Schwefelwasserstoff. Der im Wasserstoffstrome geglühte Niederschlag wog stets nur wenige Milligramme, so dass es auf die Aequivalentbestimmung keinen Einfluss hatte, ob man bei der Berechnung des in ihm enthaltenen Kupfers das Aequivalentgewicht des letzteren zu 31,66 oder 31,7 annahm. Die Summe des elektrolytisch gefundenen und aus dem Halbschwefelkupfer berechneten Kupfers repräsentirte den Gehalt des angewandten Vitriols an diesem Metalle; ihre Kenntniss genügte mithin zur Berechnung seines Aequivalentgewichtes.

Um die Reduction der gefundenen Gewichte auf den leeren Raum vornehmen zu können, wurde das specifische Gewicht des wasserfreien schwefelsauren Kupferoxyds mit Hülfe von absolutem Alkohol bestimmt; es wurde zu 3,651 gegen Wasser von 4° C. gefunden. Karsten gibt 3,572 an. Ich bemerke, dass diese Bestimmung nur ein einziges Mal vorgenommen und deshalb eine völlige Genauigkeit jener Zahl nicht verbürgt werden soll. Für den vorliegenden Zweck kommt es auf eine solche aber auch durchaus nicht an. Man erhielt folgende Resultate:

1) 40,39555 Grm. wasserfreien Kupfervitriols gaben 16,04815 Grm. elektrolytisch gefälltes Kupfer und die abgezogene Lösung lieferte 0,0019 Grm. Halbschwefelkupfer = 0,00151 Grm. Kupfer. Im Ganzen erhielt man also 16,04966 Grm. Kupfer. Reducirt auf den leeren Raum ergibt sich:

lassen. Der Verfasser erhielt denn auch die Zahlen 31,69, 31,70 und 31,71.

Nachdem erkannt war, dass die Lösung des völlig neutralen Kupfervitriols beim Kochen partiell in ein saures und ein basisches unlösliches Salz zerfällt, wurde das nach der dritten Krystallisation erhaltene Gemenge von neutralem Salze mit etwas basischem Sulfat in so vielem Wasser gelöst, dass beim Erkalten nichts auskrystallisiren konnte. Nach mehrtägigem Stehen und Umrühren filtrirte man die Flüssigkeit von den ungelöst gebliebenen Resten des basischen Salzes klar ab und liess sie über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren. Diese Krystalle, die sich völlig klar in Wasser lösten und die Erscheinung des Trübewerdens der Lösung beim Kochen sehr deutlich zeigten, wurden nach dem Absaugen mit dem Bunsen'schen Apparate über Schwefelsäure getrocknet, dann in einer Schale ausgebreitet und 12 Stunden lang im Luftbade bei 100^{0}, 12 weitere Stunden bei 250^{0} C. entwässert. Das weisse Mehl ward dann in grosse, genau gewogene Stöpselgläser gefüllt und diese ca. 60 Stunden im Luftbade einer Temperatur von 250 bis 260^{0} ausgesetzt, so lange nämlich, bis drei, jedesmal nach 8 Stunden wiederholte Wägungen völlig übereinstimmten. Behufs des Wägens nahm man die Röhren heiss aus dem Luftbade, verschloss sie sofort luftdicht mit den zugehörigen sehr gut eingeriebenen Stöpseln und liess sie unter einer hermetisch abgesperrten Glocke über Schwefelsäure erkalten, was etwa eine Stunde Zeit erforderte. Vor dem Auswägen ward der Stöpsel einen Moment gelüftet, um die innere Luft mit der äusseren ins Gleichgewicht zu setzen.

Zeigte sich das Gewicht constant, so ward der Inhalt einer Röhre in ein trockenes Glas entleert, wobei die grösste Vorsicht beobachtet werden musste, um ein Verstäuben zu vermeiden. Das leere Röhrchen stellte man mit der Oeffnung nach unten in ein kleines Becherglas mit warmem Wasser, so dass sich die im Innern haftenden Partikelchen allmählich ohne jeden Verlust lösen konnten. Der Stöpsel ward sorgfältig abgespritzt.

Wäre der entwässerte Vitriol sofort mit Wasser übergossen worden, so würde in Folge der heftigen Erhitzung ein Verstäuben des Pulvers, auch wohl gar ein Springen des Becherglases kaum zu vermeiden gewesen sein. Man liess ihn deshalb mehrere Tage an feuchter Luft stehen, bis er eine hinlängliche Menge von Feuchtigkeit angezogen hatte, löste ihn dann in Wasser — auf 40 Grm. etwa 500 CC. — und goss

die beim Abspülen des Stöpsels erhaltene Flüssigkeit dazu. Es erfolgte eine völlig klare Lösung, welche man mit 20 CC. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht versetzte und nun der Elektrolyse unterwarf. Bei einer Stromstärke von etwa 125 CC. Knallgas pro 30 Minuten erschien die Flüssigkeit nach ungefähr 48 Stunden bereits völlig farblos, man liess aber den Strom, nachdem alle Seitenwände des Glases, an die etwas der Flüssigkeit gespritzt war, sorgfältig abgespült waren, noch 12 Stunden länger einwirken. Dann ward die Lösung mittelst eines Hebers in einen grossen Kolben abgezogen, während man in demselben Maasse Wasser nachgoss, so dass das Niveau der Flüssigkeit gleich hoch blieb. Erst wenn am positiven Pole keine Gasentwickelung mehr stattfand, als sicheres Zeichen, dass alle Säure entfernt war, ward der Strom unterbrochen, der Platinconus mit dem prachtvoll aussehenden Kupfer rasch mit absolutem Alkohol abgespritzt, getrocknet und gewogen.

Die abgezogene Flüssigkeit dampfte man völlig zur Trockne, nahm den Rückstand mit Salzsäure auf, filtrirte von etwas Kieselsäure, die aus dem Glaskolben stammte, ab und fällte die Lösung mit Schwefelwasserstoff. Der im Wasserstoffstrome geglühte Niederschlag wog stets nur wenige Milligramme, so dass es auf die Aequivalentbestimmung keinen Einfluss hatte, ob man bei der Berechnung des in ihm enthaltenen Kupfers das Aequivalentgewicht des letzteren zu 31,66 oder 31,7 annahm. Die Summe des elektrolytisch gefundenen und aus dem Halbschwefelkupfer berechneten Kupfers repräsentirte den Gehalt des angewandten Vitriols an diesem Metalle; ihre Kenntniss genügte mithin zur Berechnung seines Aequivalentgewichtes.

Um die Reduction der gefundenen Gewichte auf den leeren Raum vornehmen zu können, wurde das specifische Gewicht des wasserfreien schwefelsauren Kupferoxyds mit Hülfe von absolutem Alkohol bestimmt; es wurde zu 3,651 gegen Wasser von 4° C. gefunden. Karsten gibt 3,572 an. Ich bemerke, dass diese Bestimmung nur ein einziges Mal vorgenommen und deshalb eine völlige Genauigkeit jener Zahl nicht verbürgt werden soll. Für den vorliegenden Zweck kommt es auf eine solche aber auch durchaus nicht an. Man erhielt folgende Resultate:

1) 40,39555 Grm. wasserfreien Kupfervitriols gaben 16,04815 Grm. elektrolytisch gefälltes Kupfer und die abgezogene Lösung lieferte 0,0019 Grm. Halbschwefelkupfer = 0,00151 Grm. Kupfer. Im Ganzen erhielt man also 16,04966 Grm. Kupfer. Reducirt auf den leeren Raum ergibt sich:

$CuSO_4$	=	40,40300 Grm,
Cu	=	16,04958 «
SO_4	=	24,35342 Grm.

Daraus berechnet sich das Aequivalent des Kupfers zu 31,6577 in Beziehung auf Sauerstoff = 8 und Schwefel = 16,037.

2) 44,63455 Grm. wasserfreien Kupfervitriols gaben 17,7322 Grm. elektrolytisch gefälltes Kupfer und die abgezogene Lösung lieferte 0,0031 Grm. Halbschwefelkupfer = 0,00247 Grm. Kupfer. Im Ganzen erhielt man also 17,73467 Grm. Kupfer. Reducirt auf den leeren Raum ergibt sich:

$CuSO_4$	=	44,64280 Grm.
Cu	=	17,73466 «
SO_4	=	26,90814 Grm.

Daraus berechnet sich das Aequivalent des Kupfers zu 31,6600.

Diese Zahlen weichen erst in der dritten Decimalstelle von einander ab und ergeben als Mittel 31,6588. Vergleicht man damit das Resultat der Reduction des Kupferoxyds mit Wasserstoff, 31,6696, so findet man nur eine Differenz von nicht voll 0,01.

Das Mittel aus beiden Versuchsreihen ist 31,6648, rund 31,66.

Die Uebereinstimmung dieser, mit einem sehr beträchtlichen Aufwande an Zeit und Mühe gewonnenen Zahl mit der Berzelius'schen Angabe, 31,655, beweist wiederum, mit welcher bewunderungswürdigen Geschicklichkeit und Sicherheit dieser berühmte Forscher seine Untersuchungen mit den einfachsten Hülfsmitteln auszuführen verstand.

Will man das Aequivalentgewicht des Kupfers nicht auf das hypothetisch = 8 gesetzte Aequivalent des Sauerstoffs beziehen, sondern auf Wasserstoff als Einheit, so hat man zu berücksichtigen, dass das Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff nicht genau = 1 : 8 ist, sondern wie 1 : 7,98. Man muss also die Zahl 31,6648 um so viel reduciren, als der Differenz zwischen 7,98 und 8 entspricht, nämlich um $^1/_{200}$. Das Aequivalent des Kupfers wird dann gleich 31,5065, das des Sauerstoffs = 7,98, das des Schwefels = 15,957 u. s. w.

Ueber die Löslichkeit des legirten Platins in Salpetersäure.

Von

Dr. Clemens Winkler,
Professor an der Königl. Bergakademie zu Freiberg.

Es ist eine seit Langem bekannte Thatsache, dass das in einfachen Säuren unlösliche Platin sich in legirtem Zustande durchaus nicht widerstandsfähig gegen Salpetersäure zeigt, sondern von demselben in erheblichem Grade mit aufgelöst wird. Das oxydable Metall der Legirung veranlasst dabei das Platin zur Sauerstoffaufnahme und, was bei Anwendung von reinem Platin nur schwer und unter Einschlagung von Umwegen möglich ist, erfolgt hier leicht direkt: das Platin wird in Platinnitrat übergeführt.

Es erinnert diese Beobachtung an gewisse andere Erscheinungen, denen man häufig begegnet und bei welchen das Verhalten des einen Körpers mehr oder minder bestimmend auf dasjenige des zweiten einzuwirken vermag. Man denke z. B. an die leichte Reducirbarkeit des Manganoxydes bei Gegenwart von überschüssigem Eisenoxyd, an die Verflüchtigung der Borsäure mit dem Wasserdampf, an das Niederreissen löslicher Salze durch unlösliche Niederschläge u. s. w.

Da die Löslichkeit des Platins unter gedachten Umständen von analytischer Wichtigkeit ist und selbst technische Bedeutung erlangen kann, so unternahm es auf meinen Wunsch Herr Wilh. Ohl aus Ahaussen, den Grad dieser Löslichkeit unter verschiedenen Verhältnissen durch Versuche festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst Legirungen des Platins mit verschiedenen, in Salpetersäure leicht löslichen Metallen dargestellt und zwar in wechselnden Gehaltsabstufungen, derart, dass der Platingehalt derselben annähernd 1, — 2,5, — 5 und 10 pCt. betrug. Man wählte hierzu die Metalle Silber, Kupfer, Blei, Wismuth und Zink im Zustande vollkommener Reinheit. Es wurden dieselben in der Quantität von 0,5 Grm. auf Kohle vor dem Löthrohr eingeschmolzen und das ge-

nau abgewogene, iridiumfreie Platin in kleineren Blechabschnitten in die flüssige Metallkugel eingetragen, worauf sich dieselben bei erneuertem Blasen leicht und vollständig zur homogenen Legirung darin auflösten. Bei der Darstellung der Zinklegirungen erfolgte das Zusammenschmelzen jedoch in einem kleinen, in den Kohlehalter eingesetzten Thontiegel unter einer Decke von Boraxglas, wodurch einer allzustarken Zinkverflüchtigung vorgebeugt wurde.

Die so erhaltenen und von anhaftender Kohle, beziehentlich Borax, sorgfältig gereinigten Metallkörner wurden hierauf genau gewogen; die Differenz zwischen dem gefundenen Gewichte und dem angewandten Platin ergab die Menge des zweiten in die Legirung eingegangenen Metalls.

Als Lösungsmittel diente vollkommen reine, von Chlor und den niedrigen Oxyden des Stickstoffs freie Salpetersäure in verschiedenen Concentrationsgraden. Die Volumgewichte derselben wurden zu

a) 1,398
b) 1,298
c) 1,190

bestimmt; ausserdem wurden einige Lösungsversuche mit reiner rauchender Salpetersäure vom V. G. 1,298 angestellt.

Die Operation des Lösens nahm man in folgender Weise vor:

Die Legirungen wurden in kleine, mit Trichtern bedeckte Glaskölbchen vertheilt, mit 17 Cbcm. Salpetersäure übergossen und hierauf mehrere Stunden lang auf einem Sandbade erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr sichtbar waren und überhaupt alle und jede Wirkung der Säure aufgehört hatte. Der ungelöst bleibende Theil des Platins schied sich hierbei zumeist in äusserster Zertheilung in Gestalt eines sammetschwarzen, sich lange schwebend erhaltenden Pulvers ab. Man verdünnte hierauf die erhaltenen Lösungen durch Auffüllen mit Wasser bis zum Kolbenhalse und überliess sie so lange der Ruhe, bis alles Platin sich klar abgesetzt hatte, was manchmal ziemlich rasch erfolgte, bisweilen aber auch mehrere Tage Zeit erforderte. Sodann goss man die Flüssigkeit vorsichtig durch ein kleines Filter ab, dessen Aschengehalt genau ermittelt war, spülte endlich das Platin nach und wusch es vollkommen mit heissem Wasser aus. Nach dem Trocknen wurde das Filter gesondert verbrannt und das Platin, nachdem man es längere Zeit geglüht hatte, gewogen. Die erhaltenen Lösungen zeigten sich durchweg von Platin gelb-, bei Kupfer grüngefärbt; in manchen derselben wurde der Platingehalt zur Erlangung einer Controle noch besonders bestimmt.

Die Ergebnisse der in solcher Weise angestellten Versuche sind im Nachstehenden zusammengestellt und zeigen, dass die Löslichkeit des Platins in Salpetersäure unter Umständen eine sehr erhebliche sein kann.

1. Platin und Silber.

Die Legirungen des Platins mit Silber zeigten weisse Farbe, geringe Dehnbarkeit und erschienen auf der Oberfläche gestrickt. Sie wurden von Salpetersäure leicht angegriffen und gaben, unter gleichzeitiger Abscheidung von schwarzem, feinpulvrigem Platin, gelbgefärbte Lösungen.

A. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,398.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 90,83 pCt. Ag. 9,17 « Pt.	56,95 pCt. Pt.
b) 95,42 pCt. Ag. 4,58 « Pt.	69,28 « «
c) 97,57 pCt. Ag. 2,43 « Pt.	62,12 « «
d) 99,24 pCt. Ag. 0,76 « Pt.	75,00 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 65,84 pCt. Pt.

B. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 90,24 pCt. Ag. 9,76 « Pt.	44,43 pCt. Pt.
b) 94,96 pCt. Ag. 5,04 « Pt.	57,46 « «
c) 97,95 pCt. Ag. 2,05 « Pt.	61,40 « «
d) 99,05 pCt. Ag. 0,95 « Pt.	70,00 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 57,82 pCt. Pt.

C. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,190.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 89,84 pCt. Ag. 10,16 « Pt.	69,33 pCt. Pt.
b) 94,59 pCt. Ag. 5,41 « Pt.	50,66 « «

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
c) 97,39 pCt. Ag. 2,61 « Pt.	69,23 pCt. Pt.
d) 98,96 pCt. Ag. 1,04 « Pt.	75,86 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 66,27 pCt. Pt.

D. Behandlung mit rauchender Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 90,44 pCt. Ag. 9,56 « Pt.	37,45 pCt. Pt.
b) 94,92 pCt. Ag. 5,08 « Pt.	35,23 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 36,34 pCt. Pt.

2. Platin und Kupfer.

Die Legirungen des Platins mit dem Kupfer sind etwas spröde und liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure grüne bis gelbgrüne Lösungen. Das rückbleibende Platin ist sehr zart vertheilt und setzt sich nur langsam aus der Flüssigkeit ab.

A. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,398.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 90,24 pCt. Cu. 9,76 « Pt.	45,60 pCt. Pt.
b) 95,56 pCt. Cu. 4,44 « Pt.	36,01 « «
c) 97,80 pCt. Cu. 2,20 « Pt.	51,78 « «
d) 99,00 pCt. Cu. 1,00 « Pt.	52,00 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 46,35 pCt. Pt.

B. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 89,89 pCt. Cu. 10,11 « Pt.	26,57 pCt. Pt.
b) 95,22 pCt. Cu. 4,78 « Pt.	33,87 « «

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
c) 97,57 pCt. Cu. 2,43 « Pt.	40,32 pCt. Pt.
d) 98,85 pCt. Cu. 1,15 « Pt.	41,27 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 35,56 pCt. Pt.

C. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,190.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 90,61 pCt. Cu. 9,39 « Pt.	11,19 pCt. Pt.
b) 95,61 pCt. Cu. 4,39 « Pt.	14,28 « «
c) 97,38 pCt. Cu. 2,62 « Pt.	30,37 « «
d) 99,00 pCt. Cu. 1,00 « Pt.	37,03 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 23,22 pCt. Pt.

D. Behandlung mit rauchender Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 89,80 pCt. Cu. 10,20 « Pt.	51,16 pCt. Pt.
b) 94,78 pCt. Cu. 5,22 « Pt.	40,81 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 45,98 pCt. Pt.

3. Platin und Blei.

Platin wird von flüssigem Blei sehr leicht und in reicher Menge aufgenommen, scheint dabei aber keine so totale Zertheilung zu erfahren, wie beim Legiren mit anderen Metallen, da es bei nachheriger Entfernung des Bleis mit Salpetersäure nicht als zartes, schwarzes, sondern als etwas dichteres, graues Pulver abgeschieden wird. Die Vermuthung, dass diese abweichende Beschaffenheit einem Rückhalte an Blei zuzuschreiben sei, bestätigte sich nicht; bei hinlänglich langer Behandlung der Legirungen mit Salpetersäure ging bis auf Spuren alles Blei in Lösung über. Um dies jedoch zu erreichen, genügte die einmalige Behandlung mit Salpetersäure nicht; namentlich bei Anwendung concentrirter Säure musste die Flüssigkeit wiederholt abgegossen und durch frische Säure

ersetzt werden, weil sonst eine Ausscheidung von Bleinitrat erfolgte, welche den weiteren Angriff verhinderte. Aus diesem Grunde erwies sich ein Versuch unter Anwendung von rauchender Salpetersäure als unausführbar.

A. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,398.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 90,20 pCt. Pb. 9,80 « Pt.	7,19 pCt. Pt.
b) 95,03 pCt. Pb. 4,97 « Pt.	7,63 « «
c) 97,41 pCt. Pb. 2,59 « Pt.	22,14 « «
d) 98,60 pCt. Pb. 1,40 « Pt.	21,33 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 14,57 pCt. Pt.

B. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 90,46 pCt. Pb. 9,54 « Pt.	9,09 pCt. Pt.
b) 94,94 pCt. Pb. 5,06 « Pt.	9,28 « «
c) 97,48 pCt. Pb. 2,52 « Pt.	16,78 « «
d) 98,64 pCt. Pb. 1,36 « Pt.	17,80 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 13,23 pCt. Pt.

C. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,190.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 88,75 pCt. Pb. 11,25 « Pt.	8,33 pCt. Pt.
b) 94,69 pCt. Pb. 5,31 « Pt.	10,20 « «
c) 97,44 pCt. Pb. 2,56 « Pt.	11,42 « «
d) 98,88 pCt. Pb. 1,12 « Pt.	22,50 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 13,11 pCt. Pt.

4. Platin und Wismuth.

Auch das Wismuth löst beim Erhitzen damit das Platin rasch und reichlich zu einer sehr spröden Legirung auf. Dieselbe verhält sich insofern den Platin-Bleilegirungen ähnlich, als sie bei der Behandlung mit Salpetersäure einen Theil des Platins in ziemlich compacter, fast körniger Gestalt, jedoch wismuthfrei zurücklässt.

A. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,398.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 90,00 pCt. Bi. 10,00 « Pt.	13,87 pCt. Pt.
b) 95,01 pCt. Bi. 4,99 « Pt.	20,74 « «
c) 97,40 pCt. Bi. 2,60 « Pt.	25,36 « «
d) 98,95 pCt. Bi. 1,05 « Pt.	49,12 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 27,27 pCt. Pt.

B. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 90,04 pCt. Bi. 9,96 « Pt.	19,31 pCt. Pt.
b) 94,93 pCt. Bi. 5,07 « Pt.	20,22 « «
c) 97,02 pCt. Bi. 2,98 « Pt.	41,51 « «
d) 98,90 pCt. Bi. 1,10 « Pt.	64,16 « «

Durchschnittliche Lölichkeit = 36,30 pCt. Pt.

C. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,190.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 90,07 pCt. Bi. 9,93 « Pt.	4,48 pCt. Pt.
b) 95,00 pCt. Bi. 5,00 « Pt.	5,92 « «
c) 97,56 pCt. Bi. 2,44 « Pt.	8,46 « «

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
d) 98,87 pCt. Bi. 1,13 « Pt.	10,00 pCt. Pt.

Durchschnittliche Löslichkeit = 7,40 pCt. Pt.

D. Behandlung mit rauchender Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 89,75 pCt. Bi. 10,25 « Pt.	3,23 pCt. Pt.
b) 96,84 pCt. Bi. 3,16 « Pt.	18,40 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 10,81 pCt. Pt.

5. Platin und Zink.

Beim Zusammenschmelzen abgewogener Mengen Platin und Zink unter Boraxglas erhielt man sehr spröde Legirungen, während ungefähr 8 pCt. des angewendeten Zinks verdampften. Dieselben wurden unter gleichzeitiger Platinabscheidung sehr lebhaft von Salpetersäure angegriffen.

A. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,398.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 90,00 pCt. Zn. 10,00 « Pt.	10,29 pCt. Pt.
b) 94,43 pCt. Zn. 5,57 « Pt.	15,86 « «
c) 97,38 pCt. Zn. 2,62 « Pt.	16,23 « «
d) 98,71 pCt. Zn. 1,29 « Pt.	19,67 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 15,51 pCt. Pt.

B. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 90,46 pCt. Zn. 9,54 « Pt.	10,70 pCt. Pt.
b) 95,05 pCt. Zn. 4,95 « Pt.	11,75 « «
c) 97,47 pCt. Zn. 2,53 « Pt.	24,42 « «

d) 98,87 pCt. Zn. / 1,13 « Pt.	31,66 pCt. Pt.

Durchschnittliche Löslichkeit = 19,63 pCt. Pt.

C. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,190.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 89,84 pCt. Zn. / 10,16 « Pt.	19,40 pCt. Pt.
b) 94,59 pCt. Zn. / 5,41 « Pt.	5,73 « «
c) 97,80 pCt. Zn. / 2,20 « Pt.	19,25 « «
d) 98,83 pCt. Zn. / 1,17 « Pt.	37,14 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 20,38 pCt. Pt.

Der Versuch b ergibt hier ein auffallend abweichendes Resultat. Er wurde deshalb wiederholt und merkwürdigerweise mit ganz demselben Erfolg. Von dem in der Legirung befindlichen Platin gingen nämlich 5,70 pCt. in Lösung über.

D. Behandlung mit rauchender Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung.	Gelöstes Platin in Procenten.
a) 90,79 pCt. Zn. / 9,21 « Pt.	4,86 pCt. Pt.
b) 96,74 pCt. Zn. / 3,26 « Pt.	10,76 « «

Durchschnittliche Löslichkeit = 7,81 pCt. Pt.

Vergleicht man die Ergebnisse der vorstehenden Versuche miteinander, so kann man im Allgemeinen daraus den Schluss ziehen, dass die Löslichkeit des Platins ungefähr im umgekehrten Verhältniss zum Platingehalte der Legirung steht; je ärmer diese an Platin ist, desto reichlicher wird letzteres von der Salpetersäure gelöst. Am regelmässigsten zeigt sich dies bei den Legirungen des Platins mit Wismuth; in allen anderen Fällen machen sich aber so viele Abweichungen bemerklich, dass von einer eigentlichen Gesetzmässigkeit kaum die Rede sein kann.

Der Concentrationsgrad der Salpetersäure scheint nur in einigen, aber durchaus nicht in allen Fällen von Einfluss auf die Löslichkeit des legirten Platins zu sein. Sieht man von den mit rauchender Salpeter-

säure durchgeführten Versuchen ab, so ist die mittlere Löslichkeit bei Anwendung verschiedener Legirungen und von Salpetersäure von verschiedenem Volumgewicht folgende:

	Platin und				
V. G. d. Salpetersäure.	Silber.	Kupfer.	Blei.	Wismuth.	Zink.
1,398	65,84 pCt.	46,35 pCt.	14,57 pCt.	27,27 pCt.	15,51 pCt.
1,298	57,82 «	35,56 «	13,23 «	36,30 «	19,63 «
1,190	66,27 «	23,22 «	13,11 «	7,40 «	20,38 «
im Durchschnitt:	63,31 pCt.	35,04 pCt.	13,64 pCt.	23,66 pCt.	18,50 pCt.

Während also bei den Legirungen des Platins mit Silber, Blei oder Zink der Concentrationsgrad der Salpetersäure von keinem erheblichen Einfluss auf die Löslichkeit des Platins zu sein scheint, macht sich ein solcher beim Platin-Wismuth bemerklich; die Löslichkeit des mit Kupfer legirten Platins aber nimmt ungefähr in dem Maasse ab, wie der Concentrationsgrad der Säure sinkt.

Bemerkenswerth dürfte noch sein, dass das am wenigsten zur Oxydation geneigte Metall, das Silber, in seiner Vereinigung mit Platin die Löslichkeit des letzteren am meisten befördert und dass die Ergebnisse vorstehender Versuche nicht mit den Angaben H. Rose's*) übereinstimmen, denen zufolge beim Behandeln silberreicher Platin-Silberlegirungen nur ungefähr 10 pCt. des vorhandenen Platins in Lösung übergehen sollen. Uebrigens giebt H. Rose an, dass die Löslichkeit des Platins noch beträchtlich zunehme, wenn die Legirung ausser Platin und Silber noch Gold enthält.**) Ein Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure scheint die Löslichkeit des Platins im Allgemeinen abzumindern und nur bei den Legirungen mit Kupfer macht sich eine beträchtliche Steigerung der Lösbarkeit bemerklich, wenn man diese, statt mit reiner, mit rauchender Salpetersäure behandelt.

Laboratorium der Königl. Bergakademie zu Freiberg, den 15. Sept. 1874.

---

*) H. Rose, Handb. d. analyt. Chemie VI. Aufl. II. 226.

**) H. Rose, Handb. d. analyt. Chemie VI. Aufl. I. 389.

Ueber eine neue Methode der maassanalytischen Zinkbestimmung.

Von

C. Fahlberg.

Von den vielen in Vorschlag gebrachten Methoden zur Bestimmung des Zinks in den Zink führenden Erzen, hat sich ausser der allgemein gebräuchlichen gewichtsanalytischen Bestimmung noch keine richtigen Eingang verschafft.

Weshalb dieses nicht geschehen, lag wohl in dem Umstande, dass die sämmtlichen maassanalytischen Methoden die Bestimmung des Zinks bei Gegenwart eines anderen Metalls der Eisen- und Thonerde-Gruppe nicht mit genügender Schärfe zulassen.

Die längst von Schaffner,*) später von Künzel**) modificirte Schwefelnatrium-Methode, wie sie in den belgischen Zinkhütten eingeführt ist, leidet ebenfalls daran, dass sie bei Gegenwart von Thonerde und Mangan unbrauchbar wird; sie wurde deshalb wohl auch immer wieder durch die gewichtsanalytische Bestimmung mehr oder weniger verdrängt.

Auch ist die Schwefelnatriumlösung sehr wenig haltbar, und die Oxydation derselben zu schwefelsaurem Natron selbst bei den grössten Vorsichtsmaassregeln, unter Anwendung von pyrogallussaurem Kali als Vorlage für die in die Standflasche nachtretende Luft, nicht zu umgehen. Noch ist die Methode von Carl Mohr***) mit Ferridcyankalium und Jodkalium zu erwähnen, wobei das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron titrirt wird, die aber für technische Zwecke zu kostspielig und bei Gegenwart von Mangan auch unbrauchbar ist.

In den meisten Fällen kommt es nicht darauf an, die in den Erzen enthaltene geringe Menge von Mangan auch mit als Zink bestimmt zu haben, da es höchstens $1^1/_2$ pCt. darin ausmacht; würde sich aber eine Methode auffinden lassen, die bei schneller Ausführung auch diesen Uebelstand beseitigen liesse, so würden wir schon längst an Stelle der zeitraubenden gewichtsanalytischen Bestimmung eine maassanalytische eingeführt haben.

Diesen Anforderungen glaube ich nun um einen geringen Schritt näher gerückt zu sein, indem ich bei Gegenwart von Thonerde und

*) Journ. f. prakt. Chem. **73,** 410.

) Journ. f. prakt. Chem. **88, 488; diese Zeitschrift **2,** 373.

***) Dingler's polyt. Journ. **148,** 115.

Mangan die Zink enthaltenden salzsauren Lösungen mit Ferrocyankalium titrire. Ferrocyanzink ist in Salzsäure unlöslich, Ferrocyanmangan löslich und Thonerde ohne Einfluss auf die Ferrocyankaliumlösung. Lässt man unter dieser Voraussetzung Ferrocyankaliumlösung zu einer Mangan und Thonerde enthaltenden salzsauren Zinklösung fliessen, so wird sich nur Ferrocyanzink ausscheiden, und der durch einige Tropfen entstandene Ueberschuss der Normallösung leicht durch ein Uransalz, das man als Indicator wählt, zu finden sein. Selbst wenn der Ueberschuss die Bildung zu Ferrocyanmangan einginge, so wäre dieses löslich und die damit erzeugte braune Färbung auf dem Tropfen einer Uransalzlösung ebenso deutlich. Wäre die Bildung von Ferrocyanmangan schon früher partiell eingetreten, so müsste dieses, so lange ungefälltes Zink vorhanden, vollständig in unlösliches Ferrocyanzink zerlegt werden, und zwar nach der von mir constatirten Thatsache, dass in Salzsäure gelöstes Ferrocyanmangan bei Gegenwart eines Zinksalzes Ferrocyanzink zu bilden vermag, das in Salzsäure unlöslich.

Bei Gegenwart von Nickel und Kobalt würde dagegen diese Art der Bestimmung auch keine Trennung ermöglichen, weil Nickel und Kobalt in salzsaurer Lösung ebenfalls unlösliche Metallsalze mit den Alkalisalzen der Ferrocyanwasserstoffsäure bilden; hat man sie aber in so geringen Mengen in den Erzen, wie es bei den unterharzischen Erzen der Fall ist, so dürften Nickel und Kobalt Vernachlässigung finden. Es ist für die zahlreichen Bestimmungen von Zink im hiesigem Laboratorium schon befriedigend, dass wir die Methode bei dem Mangangehalte unserer Erze vornehmen können, und dadurch die zeitraubende Gewichtsbestimmung umgehen. Zahlreiche Bestimmungen damit bei Gegenwart von bis zu 20 pCt. des auf Zink berechneten Mangans haben noch immer eine recht genaue Trennung ermöglichen lassen, wobei der Bestimmungsfehler höchstens 0,2 pCt. ausmachte.

Die zur Titrirung anzuwendende Ferrocyankaliumlösung stelle ich gewöhnlich so ein, dass 1 CC. derselben 0,01 Grm. Zink fällt. Zur Feststellung des Titre wende ich ein reines Zink von de Haen in Hannover an, und zwar in der Weise, dass ich das Metall in Salzsäure auflöse, dann das fünffache vom Gewichte des Zinks an Chlorammonium zusetze, um bei grösseren Mengen von Zink möglichst feine Flocken zu erhalten, die sich ohne Ferrocyankalium einzuschliessen schnell zu Boden setzen. Bei wenig Zink läuft man nicht so Gefahr davon belästigt zu werden, weil die Theilchen in einem Gefässe von $^1/_2$—$^3/_4$ Liter Inhalt

zerstreuter sind, doch pflege ich auch hier den einmal befolgten Weg einzuhalten und die genannte Menge an Chlorammonium noch zuzusetzen.

Hat man so ungefähr 0,5 Grm. Zink in der Auflösung behandelt, so titrirt man am Besten aus einer mit einem guten Glashahn versehenen in $^1/_{10}$ getheilten Bürette. Zuerst werden sich auch hier die grossen Flocken bilden, doch je mehr man dem Ende näher kommt immer feiner werden. Man nimmt nach jedem Zusatz einer neuen Menge Ferrocyankaliumlösung einen Tropfen aus dem Glase heraus und prüft ihn mit salpetersaurem Uranoxyd, ob schon ein Ueberschuss von Ferrocyankalium und ob das Zink als unlösliches Ferrocyanzink vollständig gefällt. Zu diesem Zwecke wende ich in der Regel mit grossem Vortheil eine Porzellanplatte an, die ich vorher mit mehreren Tropfen der Uransalzlösung stellenweise benetzt habe und nun in der Reihenfolge der Punkte nach jedem CC. frisch zugeflossener Ferrocyankaliumlösung einen Tropfen der Zink enthaltenden Lösung darauf reagiren lasse; (gegen Ende schon nach jeden 5 Tropfen); so lange Zink in der Lösung, werden sich nur die weissen Flocken des Ferrocyanzinks auf der Platte zeigen, mit dem Eintreten nur einiger Tropfen überschüssiger Ferrocyankaliumlösung aber sofort durch das salpetersaure Uranoxyd ein brauner bleibender Fleck entstehen.

Hat man an dem ersten bleibenden Fleck den braunen Niederschlag erkannt, so ist alles Zink gefällt und man braucht jetzt nur, entweder wie in den Hütten-Laboratorien die Zahl 0,01 Grm. Zink eines 1. CC. auf das Gewicht 3,75 Grm. einen Freiberger Centner (= 100 Pfd.) zu beziehen und an deren Stelle 0,269 Pfd. zu nehmen, um nach einer einfachen Multiplication mit den verbrauchten CC. Lösung die Procente direct zu erhalten, oder man multiplicirt mit Grammen und berechnet dann auf die angewandte Menge.

Daraus ist zugleich ersichtlich, dass 1 CC. mehr zugeflossener Ferrocyankaliumlösung bei Anwendung von 3,75 Grm. nur einen Fehler von 0,2—0,3 pCt. zulässt; doch könnte selbst dieser noch im gegebenen Falle um die Hälfte vermindert werden, wenn man eine halbstarke Lösung anwenden wollte, wovon also 1 CC. 0,005 Grm. Zink fällt.

Doch haben Versuche gezeigt, dass die Verdünnung nur unnütz zeitraubend und die Menge an Flüssigkeit dann nur hinderlich um eine deutliche Endreaction zu unterscheiden. Geht man mit Geduld zu Werke, so lässt sich die Bestimmung auch mit einer Lösung, von welcher 1 CC. 0,01 Grm. Zink fällt, bis auf einige Tropfen genau feststellen. Der Indicator ist so scharf, dass man umgekehrt das Ferrocyankalium bei der

Titration der Phosphorsäure nach Neubauer (mit salpetersaurem Uranoxyd) schon lange mit grossem Erfolge in der Praxis anwendet.

Zur Bestimmung des Zinks in den hiesigen Erzen, schliesse ich sie mit Salpetersäure und Salzsäure auf, setze noch überschüssige Salzsäure hinzu und leite in die Lösung Schwefelwasserstoff, um die in der Lösung befindlichen Metalle der Gruppe V. und VI. auszufällen. Nach dem Abfiltriren der Schwefelmetalle oxydire ich das Eisenoxydul mit Salpetersäure zu Oxyd und setze dann nach dem Erkalten Ammoniak zu, so dass das Eisen als Oxydhydrat fällt und fast sämmtliches Zink in die Lösung übergeht. Sollten sich dennoch Spuren von Zink beim Eisen finden, so brauchte man nur das frisch gefällte Oxydhydrat noch einmal zu lösen, wieder mit Ammoniak zu fällen und die beiden Lösungen zur weiteren Behandlung zusammenzugiessen. *)

Die ammoniakalische Lösung neutralisirt man zunächst mit Salzsäure, setzt noch fernere 10—15 CC. freier Säure vom spec. Gew. 1,12 hinzu und titrirt, unbekümmert ob Mangan auch zugegen, mit der Ferrocyankaliumlösung.

Nach dem Erscheinen des ersten bräunlichen Flecks auf dem Tropfen einer Uransalzlösung, hört man auf, da jetzt sämmtliches Zink gefällt, und liest nun die verbrauchten CC. ab. Gesetzt ich hätte bei einem zinkreichen Bleierze, wie solche am Unterharz zur Verhüttung nach Juliushütte kommen, 83,5 CC. Lösung verbraucht, so brauchte ich nur bei Anwendung eines Freiberger Probircentners (= 3,75 Grm. à 100 Pfd.) mit 0,269 Pfd. für 0,01 Grm. zu multipliciren, um 22,46 pCt. Zink zu finden.

In dieser Weise habe ich nun, wo es eben nicht darauf ankam das Eisen quantitativ zu bestimmen, mehrere möglichst genaue Bestimmungen ausgeführt und die übereinstimmenden Resultate, die ich im Vergleich zur gewichtsanalytischen erhielt, gaben Veranlassung diese Methode auch zur Bestimmung des Zinks auf die Rammelsberger Erze anzuwenden.

Ich bestimmte das Zink in folgenden Erzen aus dem Rammelsberge:

---

*) In Fällen, wo man das Eisen manganfrei in derselben Portion mit bestimmen will, ist der Weg durch Fällen als basisches Eisensalz mit kohlensaurem Ammon zu befolgen; nach dem vorsichtigen Vertreiben der Kohlensäure mit Salzsäure ist die Lösung in der weiter unten angegebenen Weise zu titriren.

			Ferrocyankalium-Methode.	Gewichtsanalytische Bestimmung.
Reiches	Kupfererz	(Stufferz.)	6,94 pCt.	7,09 pCt.
Ordinäres	«	(Stufferz.)	3,06 «	3,18 «
«	«	(Bergkern.)	3,57 «	3,90 «
Armes	«	(Stufferz.)	3,90 «	3,80 «
Melirtes Erz		(Stufferz.)	10,19 «	9,98 «
«	«	(Bergkern.)	17,72 «	17,34 «
«	«	(Gräupel.)	12,64 «	12,94 «
Bleierze		(Stufferz.)	22,70 «	22,92 «
«		(Waschkern.)	20,01 «	20,31 «
«		(Gräupel.)	19,77 »	19,28 «
«		(Schlich.)	17,35 «	17,74 «

Ich glaube, dass die Titration mit Ferrocyankalium manche Vorzüge vor den bis jetzt bekannten maassanalytischen Methoden hat. Sie bietet, was Schnelligkeit und Genauigkeit anbetrifft, manche Bequemlichkeit für den, der des Tags 10—15 Bestimmungen ausführen soll, und wenn man bei allen Nachtheilen mit denen die Schwefelnatrium-Methode schon behaftet ist noch bedenkt, wie lästig die Darstellung der Schwefelnatriumlösung, so greift man jedenfalls lieber zum Ferrocyankalium, das als chemisch reine Handelswaare aus einer jeden chemischen Fabrik leicht zu beziehen ist.

Eine Modification des Knop'schen Azotometers.

Von

Dr. Paul Wagner.

Die volumetrische Stickstoffbestimmung unter Anwendung des von Professor Knop construirten Azotometers ist wegen ihrer bequemen Ausführung nicht nur, sondern auch wegen ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit eine der vorzüglichsten analytischen Methoden.

Gelegentlich einer Arbeit über Bodenabsorption wurde ich veranlasst, die Brauchbarkeit des Knop'schen Azotometers unter Berücksichtigung der von Dietrich*) gegebenen Bemerkungen sorgfältig zu prüfen und

*) Siehe diese Zeitschrift 5, 36.

fand dabei, dass einige Modificationen in Construktion und Gebrauch des Apparates zur Vervollkommnung desselben vorzunehmen waren.

Die von mir angebrachten Aenderungen, deren Zweckmässigkeit ich durch längeren Gebrauch des Apparates und an einer sehr grossen Reihe von Untersuchungen genügend erprobt habe, theile ich nachstehend mit.

Als bekannt setze ich die frühere Construktion und die Prüfung des Knop'schen Azotometers voraus, verweise eventuell auf die betreffende Abhandlung von Prof. Knop*) und eine Abbildung des Apparates in Fresenius' Anleitung zur quant. Analyse 5. Aufl. S. 877.

Knop wandte zuerst bromirte Javelle'sche Lauge als Zersetzungsflüssigkeit an, fand aber, dass diese Lösung nur bei Entwickelung von 10—25 CC. Stickstoff brauchbar war, nicht aber, wenn grössere Mengen von Ammoniak zersetzt werden sollen und hat für den letzteren Fall eine Lösung von unterbromigsaurem Baryt oder unterbromigsaurem Natron vorgeschlagen. Ich habe gefunden, dass die letztere Flüssigkeit, die nach Knop'scher Vorschrift dargestellte Lösung von unterbromigsaurem Natron, in allen Fällen die besten Resultate liefert. Die Zersetzung des Ammoniaks geht bei Anwendung dieser Lösung schnell und vollständig von Statten, während die bromirte Javelle'sche Lauge nur so weit zufriedenstellende Resultate liefert, als das in ihr enthaltene Brom hinreicht, um die Zersetzung zu bewirken.

Der in der Zersetzungsflüssigkeit gelöst bleibende Theil Stickstoff ist von Knop nicht in Rechnung gebracht worden, da, wie Knop angibt, der hieraus entspringende Fehler nur gering sei, und auch bei grösserer Verdünnung der Lauge (welche in concentrirtem Zustande keinen Stickstoff zurückhält) nur unerheblich zunehme. Entwickele man 15—50 CC. Stickstoff, so könne man mit ein und demselben Quantum Lauge 6 — 7 Bestimmungen hintereinander machen und prüfen, ob bei der ersten ein Fehler durch Absorption eingetreten sei oder nicht. Ich habe dies vielfach geprüft und stets eine mit der Verdünnung proportionale und nicht unerhebliche Zunahme dieses Fehlers gefunden.

Folgende zwei Versuchsreihen mögen als Beispiele dienen:

I.

4,005 Grm. salpetersaures Ammoniak wurden in Wasser gelöst und auf 500 CC. verdünnt. 20 CC. dieser Lösung wurden jedesmal durch

*) Diese Zeitschrift 9, 225 und Chem. Centralbl. 1860, 244.

200 CC. Bromlauge zersetzt, indem zum ersten Versuch die unverdünnte, zum zweiten die beim ersten gebrauchte, zum dritten die beim zweiten Versuch gebrauchte Bromlauge u. s. w. angewendet wurde.

1) 20 CC. ergaben 24,0 CC. Stickstoff.
Lufttemperatur 16° C. Barometerstand 758mm.
1 CC. = 1,16282 Mgr.
24,0 × 1,16282 = 27,91 Mgr., hieraus Procent 17,42.
Rechnung 28,03 « « « 17,50.

2) 20 CC. ergaben 23,7 CC. Stickstoff.
Lufttemperatur 16° C. Barometerstand 758mm.
1 CC. = 1,16282 Mgr.
23,7 × 1,16282 = 27,56 Mgr., hieraus Procent 17,20.
Rechnung 28,03 « « « 17,50.

3) 20 CC. ergaben 23,6 CC. Stickstoff.
Lufttemperatur 16° C. Barometerstand 758mm.
1 CC. = 1,16282 Mgr.
23,6 × 1,16282 = 27,43 Mgr., hieraus Procent 17,11.
Rechnung 28,03 « « « 17,50.

4) 20 CC. ergaben 23,6 CC. Stickstoff.
Lufttemperatur 17° C. Barometerstand 758mm.
1 CC. = 1,15741 Mgr.
23,6 × 1,15741 = 27,31 Mgr., hieraus Procent 17,04.
Rechnung 28,03 « « « 17,50.

5) 20 CC. ergaben 23,6 CC. Stickstoff.
Lufttemperatur 17° C. Barometerstand 758mm.
1 CC. = 1,15741 Mgr.
23,6 × 1,15741 = 27,31 Mgr., hieraus Procent 17,04.
Rechnung 28,03 « « « 17,50.

6) 20 CC. ergaben 23,4 CC. Stickstoff.
Lufttemperatur 17° C. Barometerstand 758mm.
1 CC. = 1,15741 Mgr.
23,4 × 1,15741 = 27,08 Mgr., hieraus Procent 16,90.
Rechnung 28,03 « « « 17,50.

II.

4,510 Grm. Chlorammonium wurden in Wasser gelöst, auf 500 CC. verdünnt und in derselben Weise wie bei I. die folgenden Versuche damit angestellt:

1) 20 CC. ergaben 40,5 CC. Stickstoff.
Lufttemperatur 15^0 C. Barometerstand 754^{mm}.
1 CC. = 1,16187 Mgr.
40,5 × 1,16187 = 47,06 Mgr., hieraus Procent 26,086.
Rechnung 47,24 « « « 26,186.

2) 20 CC. ergaben 40,1 CC. Stickstoff.
Lufttemperatur 15^0 C. Barometerstand 754^{mm}.
1 CC. = 1,16187 Mgr.
40,1 × 1,16187 = 46,59 Mgr., hieraus Procent 25,826.
Rechnung 47,24 « « « 26,186.

3) 20 CC. ergaben 39,9 CC. Stickstoff.
Lufttemperatur 15^0 C. Barometerstand 754^{mm}.
1 CC. = 1,16187 Mgr.
39,9 × 1,16187 = 46,36 Mgr., hieraus Procent 25,698.
Rechnung 47,24 « « « 26,168.

4) 20 CC. ergaben 39,9 CC. Stickstoff.
Lufttemperatur 15^0 C. Barometerstand 754^{mm}.
1 CC. = 1,16187 Mgr.
39,9 × 1,16187 = 46,36 Mgr., hieraus Procent 25,698.
Rechnung 47,24 « « « 26,186.

5) 20 CC. ergaben 39,8 CC. Stickstoff.
Lufttemperatur 16^0 C. Barometerstand 754^{mm}.
1 CC. = 1,15657 Mgr.
39,8 × 1,15657 = 46,03 Mgr., hieraus Procent 25,515.
Rechnung 47,24 « « « 26,186.

6) 20 CC. ergaben 39,8 CC. Stickstoff.
Lufttemperatur 16^0 C. Barometerstand 754^{mm}.
1 CC. = 1,15657 Mgr.
39,8 × 1,15657 = 46,03 Mgr., hieraus Procent 25,515.
Rechnung 47,24 « « « 26,186.

Die Versuche zeigen, dass in der von 200 CC. auf nur 220 CC. verdünnten Lauge eine sehr geringe, in den meisten Fällen zu vernachlässigende Absorption von Stickstoff stattfindet; sie ergeben aber weiter, dass ein mehrmaliger Gebrauch derselben Zersetzungsflüssigkeit nicht geschehen darf, da bei weiterer Verdünnung der Lauge eine nicht unerhebliche Absorption von Stickstoff stattfindet.

Demnach würde man also für jede einzelne Bestimmung 200 CC.

conc. Bromlauge anwenden müssen, falls man die durch Stickstoffabsorption nöthig werdende Correction vermeiden wollte.

Da nun aber eine weit geringere Menge der conc. Bromlauge zur Zersetzung vollkommen ausreicht, indem 50 CC. Lauge 200 Milligrm. Stickstoff entsprechen, die Anwendung eines so grossen Ueberschusses der Zersetzungsflüssigkeit ausserdem mancherlei Nachtheile, wie namentlich die unzweckmässige Grösse des Zersetzungsgefässes, die langsamere Abkühlung der beim Zersetzungsprocesse erwärmten Flüssigkeit, ferner auch einen bedeutenden Verbrauch an Brom herbeiführt, so empfiehlt es sich, eine kleinere Quantität der Lauge anzuwenden und für den absorbirten Stickstoff eine Correction anzubringen.

E. Dietrich hat ebenfalls auf den durch Stickstoffabsorption entstehenden Fehler aufmerksam gemacht und hat vorgeschlagen, anstatt 200 CC. der Bromlauge nur 50 CC. zu jedem Versuch zu nehmen und den in der verdünnten Lauge gelöst bleibenden Stickstoff in Anrechnung zu bringen. Diesem Vorschlage stimme ich vollkommen bei. Ich habe auf diese Weise stets übereinstimmende und richtige Resultate erhalten. Auch die Dietrich'sche Tabelle*) für die Absorption des Stickgases habe ich für die Lösung von unterbromigsaurem Natron, obgleich sie von Dietrich für bromirte Javelle'sche Lauge berechnet war, richtig gefunden, was nicht befremden kann, da das spec. Gewicht beider Laugen ein gleiches ist.

Die Grösse des Zersetzungsgefässes soll nach Knop der Menge des zu entwickelnden Stickgases ungefähr angepasst sein, d. h. wenn z. B. nur 3—5 CC. Stickstoff zu entwickeln sind, so soll das Entwickelungsgefäss ungefähr 50 CC. fassen, bei 10—12 CC. Stickstoff 200—250 CC., bei 25—80 CC. Stickstoff 300—400 CC., damit der im Entwickelungsgefäss bleibende Luftraum ein möglichst kleiner werde, indem durch die Erwärmung der Flüssigkeit und Luft sonst ein zu grosser Fehler entstehen könne.

Diese Raumbeschränkung halte ich für unnöthig, ich nehme stets dasselbe Entwickelungsgefäss und lasse bedeutend mehr Raum (circa 100 CC.), bringe aber die bei der Zersetzung gestiegene Temperatur des Entwickelungsgefässes durch Einstellen in kaltes Wasser genau auf denselben Temperaturgrad, den sie vor der Entwickelung hatte und lese das Volumen des Stickstoffes erst nach vollständig geschehener Abkühlung

*) Diese Zeitschrift 5, 40.

ab. Damit die Temperatur des Kühlwassers während der Dauer eines Versuches möglichst constant bleibe, empfiehlt es sich, ein recht grosses Kühlgefäss mit schlecht leitenden Wandungen anzuwenden und nicht allzugrosse Differenzen zwischen der Temperatur der Zimmerluft und der des Kühlwassers bestehen zu lassen.

Als Gefäss zur Aufnahme der zu zersetzenden Ammoniakflüssigkeit wendet Knop ein kleines cylindrisches Gefäss mit aufgeschliffener Glasplatte an, welches, nachdem es gefüllt und mit der Glasplatte verschlossen ist, umgekehrt und in einer Bindfadenschlinge hängend, in das die Bromlauge enthaltende Zersetzungsgefäss gelassen wird. Beim Schütteln löst sich die Glasplatte ab und eine Vermischung der Flüssigkeiten findet statt. Bei nicht flüchtigen Stickstoffverbindungen wendet Knop ein Zersetzungsgefäss mit verticaler Scheidewand an. Da man es aber in den allermeisten Fällen mit gebundenem Ammoniak zu thun hat, so erscheint die Anwendung eines durch ein Glasplättchen verschlossenen Cylinderchens nur in Ausnahmefällen als zweckmässig und ziehe ich dem Gebrauche einer solchen sehr unbequem zu handhabenden Vorrichtung, welche auch ein kräftiges Schütteln nicht gestattet, die auf folgende Weise herzustellende und durch die Abbildung Tafel V weiter verdeutlichte Einrichtung vor.

Ein kleiner 20 CC. fassender, 7,5^{cm} hoher mit einem Ausguss versehener Cylinder wird in die Mitte des Zersetzungsgefässes gestellt, mit Gyps eingegossen und die in der Wärme getrocknete Gypsoberfläche mit einer dünnen Schicht Paraffin übergossen.

In diesen festgegossenen Cylinder wird die zu zersetzende Flüssigkeit, in den äusseren weiteren Raum des Zersetzungsgefässes die Bromlauge gebracht. Die Operationen des Eingiessens, Schüttelns und Reinigens sind bei dieser Vorrichtung ausserordentlich bequem und sie gewährt den weiteren Vortheil, dass eine successive Vermischung beider Flüssigkeiten geschehen kann, wodurch einer stürmischen Entwickelung, bei welcher unzersetztes Ammoniak mit fortgerissen werden kann, vorgebeugt wird.

Die weitere Construktion des Apparates ersieht man aus der Abbildung, zu welcher nur noch folgendes kurz bemerkt sei.

Der Hohlraum des Entwickelungsgefässes A beträgt (incl. dem des eingegossenen Cylinders) ungefähr 160 CC. Der Hals des Gefässes ist auf seiner Innenfläche mit Hülfe einer groben Feile möglichst rauh gemacht, damit jede Möglichkeit einer Verschiebung des fest und tief ein-

zudrückenden Kautschukstopfens genommen werde. Um das Entwickelungsgefäss zu beschweren, damit es unter Wasser fest stehe, bringt man, bevor der kleine Cylinder eingegypst wird, einige Stücke Blei auf den Boden des Gefässes.

Der Cylinder B ist bis nahe unter dem Korke mit Wasser gefüllt, welches, um Trübung und Pilzbildung darin zu verhindern, etwas Quecksilberchlorid enthält. c ist eine in wirkliche Cubikcentimeter (mit $^1/_{10}$ Theilung) getheilte Bürette, d. h. 1 Cubikcentimeter derselben muss dem Volumen eines Grammes Wasser von 4° C. und nicht wie bei den gewöhnlichen Büretten von 17,5° C. entsprechen. *)

Die communicirenden Röhren c und d, sowie das Gefäss h enthalten destillirtes Wasser, welches man, um den Stand der Flüssigkeit augenfälliger zu machen, mit etwas einer Anilinfarbe schwach violett färben kann. e ist ein Kautschukschlauch von geringer Weite und möglichst dicker Wandung.

Der Hergang der azotometrischen Stickstoffbestimmung ist nun der folgende:

In den festgegossenen kleinen Cylinder des Zersetzungsgefässes werden 10—15 CC. der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und mittelst eingesetztem Trichter 50 CC. Bromlauge (nach unten angegebener Vorschrift bereitet) in den weiteren Raum des Entwickelungsgefässes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest eingesetzt ist, wird das Gefäss in einen Behälter mit kaltem Wasser (mindestens 3—4 Liter enthaltend) so tief eingesetzt, dass der Kautschukstopfen noch unter Wasser zu stehen kommt. Der Glashahn f wird darauf etwas gelöst, die Röhren c und d durch Zusammendrücken des Kautschukballes i unter gleichzeitigem Oeffnen des Quetschhahnes g mit Wasser gefüllt und durch Ablassen bei g der Wasserspiegel auf 0 eingestellt. Nach etwa 5 Minuten wird der Glashahn f wieder fest eingedrückt, doch so, dass die im Gefässe A eingeschlossene Luft mit c in Communication bleibt. Man wartet 5 Minuten und beobachtet ob der Wasserspiegel in c gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird der Glashahn f nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals 5 Minuten gewartet. Ist der Wasserspiegel auf 0 stehen geblieben, so hat das Entwickelungsgefäss mit seinem Inhalt die Temperatur des umgebenden kalten Wassers

*) Fehlt eine solche Bürette, so kann man auch eine Correction anwenden, da die Differenz auf 100 CC. nur 0,12 CC. beträgt.

angenommen. Man lässt nun durch Oeffnen des Quetschhahns g etwa 30 — 40 CC. Flüssigkeit abfliessen, nimmt das Entwickelungsgefäss aus dem Wasser, neigt es, so dass von der zu zersetzenden Flüssigkeit ein kleiner Theil ausfliesst, dessen Vermischung mit der Bromlauge man durch Schwenken befördert, und wiederholt dies, bis der grösste Theil der ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf schliesst man den Glashahn f, schüttelt kräftig um, öffnet, um den freigewordenen Stickstoff austreten zu lassen, schliesst wieder und schüttelt nochmals, bis beim Oeffnen des Glashahnes der Wasserspiegel in c nicht mehr sinkt, (ein dreimaliges kräftiges Schütteln ist gewöhnlich ausreichend), und stellt das Entwickelungsgefäss wieder in das Kühlwasser. Nach 15 Minuten hat das Entwickelungsgefäss mit seinem Inhalte wieder die frühere Temperatur (d. h. die des Kühlwassers) angenommen, während das in c eingetretene Stickgas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des umgebenden Wassers erhalten hat. Nachdem durch Ablassen bei g der Flüssigkeitsstand in c und d gleichgestellt ist, wird das entwickelte Stickstoffvolum abgelesen, ferner die Temperatur des im Cylinder B enthaltenen Wassers, sowie der Barometerstand notirt, und unter Benutzung der Dietrich'schen Correctionstabellen, welche aus dem 5. Jahrgang dieser Zeitschrift Seite 38—40 hier nochmals auf Tafel VI abgedruckt sind, das Gewicht des Stickstoffs berechnet.

Bereitung der Bromlauge.

100 Grm. Aetznatron werden in Wasser gelöst und auf 1250 CC. verdünnt. Die durch Einsetzen in kaltes Wasser möglichst stark gekühlte Lauge wird mit 25 CC. Brom versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum gekühlt. Vor Licht geschützt und gut verschlossen muss die Bromlauge aufbewahrt werden.

Analytische Belege.

I. 10,613 Grm. Chlorammonium wurden in Wasser gelöst und auf 600 CC. verdünnt.

1) 10 CC. entwickelten 38,0 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,98 « «
Totalvolum: 38,98 CC.

Temperatur 12° C., Barometerstand 758^{mm}.

1 CC. Stickstoff = 1,18394 Mgr.

38,98 × 1,18394 = 46,15 Mgr., hieraus Proc. 26,090,
Rechnung = 46,32 « « « 26,188.

2) 10 CC. entwickelten 38,0 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,98 « «

Totalvolum: 38,98 CC.

Temperatur und Barometerstand wie bei 1, also genau das gleiche Resultat.

II. 5,424 Grm. Chlorammonium wurden in Wasser gelöst und auf 500 CC. verdünnt.

1) 15 CC. entwickelten 36,3 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,93 « «

Totalvolum: 37,23 CC.

Temperatur 17,5 ° C., Barometerstand 750mm.

1 CC. Stickstoff = 1,14225 Mgr.

37,23 × 1,14225 = 42,52 Mgr., hieraus Procente 26,130.
Rechnung = 42,61 « « « 26,187.

2) 15 CC. entwickelten 36,2 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,93 « «

Totalvolum: 37,13 CC.

Temperatur 17 ° C., Barometerstand 750mm.

1 CC. Stickstoff = 1,14496 Mgr.

37,13 × 1,14496 = 42,51 Mgr., hieraus Procente 26,125,
Rechnung = 42,61 « « « 20,187.

3) 15 CC. entwickelten 36,3 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,93 « «

Totalvolum: 37,23 CC.

Temperatur 17,5 ° C., Barometerstand 750mm.

1 CC. Stickstoff = 1,14225 Mgr.

37,23 × 1,14225 = 42,52 Mgr., hieraus Procente 26,130.
Rechnung = 42,61 « « « 26,187.

III. 10,0 Grm. Chlorammonium wurden in Wasser gelöst und auf 500 CC. verdünnt.

1) 10 CC. entwickelten 44,3 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 1,13 « «

Totalvolum: 45,43 CC.

Temperatur 15 ° C., Barometerstand 748mm.

1 CC. Stickstoff = 1,15247 Mgr.

45,43 × 1,15247 = 52,36 Mgr., hieraus Procente 26,178,
Rechnung = 52,37 « « « 26,188.

2) 10 CC. entwickelten 44,4 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 1,13 « «

Totalvolum: 45,53 CC.
Temperatur 15 ° C., Barometerstand 748mm.
1 CC. Stickstoff = 1,15247 Mgr.
45,53 × 1,15247 = 52,47 Mgr., hieraus Procente 26,235.
Rechnung = 52,37 « « « 26,188.

3) 10 CC. entwickelten 44,4 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 1,13 « «

Totalvolum: 45,53 CC.
Temperatur und Barometerstand wie bei 2.

IV. 8,01 Grm. salpetersaures Ammoniak wurden in Wasser gelöst und auf 500 CC. verdünnt.

1) 10 CC. entwickelten 23,6 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,63 « «

Totalvolum: 24,23 CC.
Temperatur 17 ° C., Barometerstand 756mm.
1 CC. Stickstoff = 1,15429 Mgr.
24,23 × 1,15429 = 27,97 Mgr., hieraus Procente 17,459.
Rechnung = 28,03 « « « 17,500.

2) 15 CC. entwickelten 35,5 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,92 « «

Totalvolum: 36,42 CC.
Temperatur 17 ° C., Barometerstand 756mm.
1 CC. Stickstoff = 1,15429 Mgr.
36,42 × 1,15429 = 42,04 Mgr., hieraus Procente 17,494.
Rechnung = 42,05 « « « 17,500.

V. 10,012 Grm. schwefelsaures Ammoniak wurden in Wasser gelöst und auf 500 CC. verdünnt.

1) 10 CC. entwickelten 35,6 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,93 « «

Totalvolum: 36,53 CC.
Temperatur 15 ° C., Barometerstand 754mm.
1 CC. Stickstoff = 1,16187 Mgr.
36,53 × 1,16187 = 42,44 Mgr., hieraus Procente 21,194.
Rechnung = 42,475 « « « 21,212.

2) 10 CC. entwickelten 35,8 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,93 « «

Totalvolum: 36,73 CC.
Temperatur 16° C., Barometerstand 754mm.
1 CC. Stickstoff = 1,15657 Mgr.
36,73 × 1,15657 = 42,48 Mgr., hieraus Procente 21,214.
Rechnung = 42,475 « « « 21,212.

3) 10 CC. entwickelten 35,7 CC. Stickstoff,
davon blieben absorbirt 0,93 « «

Totalvolum: 36,63 CC.
Temperatur 16° C., Barometerstand 754mm.
1 CC. Stickstoff = 1,15657 Mgr.
36,63 × 1,15657 = 42,36 Mgr., hieraus Procente 21,154.
Rechnung = 42,475 « « « 21,212.

Die Resultate der azotometrischen Bestimmungen fallen fast absolut genau aus, wie dies schon von Dietrich gezeigt worden ist. Die Ausführung der Bestimmungen ist zugleich so ausserordentlich einfach und schnell, dass diese Methode in der That kaum etwas zu wünschen übrig lässt.

Für agriculturchemische Zwecke hat der Azotometer einen ganz besonderen Werth. Bei der Untersuchung der Ammoniak-Düngemittel z. B. leistet dasselbe vortreffliche Dienste, indem einfach die Lösung des Ammoniaksalzes oder der wässerige Auszug des Düngemittels in das Zersetzungsgefäss gebracht wird, und innerhalb kurzer Zeit mehrere Controlbestimmungen ausgeführt werden können.

Selbstverständlich lässt sich auf diese Weise nur der in Form von Ammoniak vorhandene Stickstoff bestimmen. Sobald der in den Düngemitteln enthaltene Stickstoff nur zum Theil aus Ammoniaksalzen besteht, müssen andere Methoden angewendet werden, um den Gehalt an Gesammt-Stickstoff festzustellen. In Rücksicht auf den ungleichen Düngewerth der verschiedenen Stickstoffverbindungen bleibt es jedoch immerhin von grossem Werth, in solchen Düngemitteln den in Ammoniakform vorhandenen Stickstoff auf leichte Weise für sich bestimmen zu können.

Hat man es endlich mit Substanzen zu thun, welche bei der Verbrennung mit Natronkalk die vorgelegte Säure sehr dunkel färben, so empfiehlt es sich, die Varrentrapp-Will'sche Methode mit der

azotometrischen Stickstoffbestimmung zu combiniren. Schliesslich noch die Bemerkung, dass die Handlung Ehrhardt & Metzger in Darmstadt den oben beschriebenen Apparat anfertigen lassen und zum Verkauf vorräthig halten wird.

Ueber selenigsaure Magnesia.

Von

Prof. Dr. Hilger.

Bezugnehmend auf meine Mittheilungen in Jahrgang XIII. Heft 2. dieser Zeitschrift theile ich nachstehend Näheres über die Constitutionsverhältnisse jener Fällung mit, welche entsteht, wenn Lösungen seleniger Säure mit Chlormagnesium und Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium versetzt werden. Die krystallinische Fällung, welche stets nach längerem Stehen sich erst vollständig bildet, enthält, wie früher erwähnt: Selenige Säure, Magnesium und Ammoniak, letzteres jedoch in stets wechselnden Mengen, nie fehlend, auch wenn wiederholt ausgewaschen wurde.

Herr Dr. v. Gerichten hat die quantitative Bestimmung ausgeführt und es resultirten folgende Verhältnisse:

	Gefunden.		Berechnet
	I.	II.	auf $SeO_3\,Mg + 7\,H_2O$.
SeO_2 . .	40,60	40,76	40,28
MgO . .	13,91	14,41	14,38
$(NH_4)_2O$.	—	0,46	—
H_2O . .	—	—	45,32

Im ersten Falle wurde SeO_2 als Se bestimmt, im zweiten aus SeS_2 berechnet.

Die vorliegenden Zahlen berechtigen unbedingt zur Formel

$$SeO_3\ Mg,\ 7H_2O$$

ohne Ammoniakgehalt, der sicher nur mechanisch eingeschlossen ist.

Berzelius beschrieb schon früher eine selenigsaure Magnesia mit $3\,H_2O$, durch Neutralisation von seleniger Säure mit kohlensaurer Magnesia erhalten.

Die krystallinische Beschaffenheit dieser Verbindung zeigte sich, wie bereits erwähnt, stets in Uebereinstimmung mit der phosphorsauren

Ammonmagnesia, auch während der Bildung der Krystalle. In Wasser ist dieselbe nur schwer löslich, dagegen leicht löslich in Essigsäure, sowie Mineralsäuren, wie Salzsäure, Salpetersäure. Durch Glühen kann das Salz nicht vollständig von Selen befreit werden, ebenso wird Glas, in welchem das Glühen vorgenommen wird, lebhaft angegriffen. (Uebereinstimmung mit Beobachtungen von Berzelius bei der Verbindung $SeO_3Mg + 3 H_2O$).

Nach dem Glühen waren immer noch 18—19,5 % selenhaltiger Magnesia zu finden, ausserdem auch im Glührückstand neben seleniger Säure Selensäure.

Die hier mitgetheilten Eigenschaften der auf dem Wege der Fällung erhaltenen selenigsauren Magnesia machen jedoch keine Verwendung zu quantitativen Bestimmungen von Selen oder dessen Sauerstoffverbindungen etc. zulässig.

Erlangen, im August 1874.

Ueber die Dissociation der Ammoniumsalze in wässeriger Lösung.

Von

Dr. H. C. Dibbits.*)

Die Anleitung zu den folgenden Versuchen, deren Resultate ich hier auszugsweise mittheile, war die von mir gemachte Beobachtung, dass bei der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks als Chlorammonium jedesmal, wenn man das auf dem Wasserbade eingedampfte Salz, nach der Vorschrift H. Rose's, zur Vertreibung der letzten Spuren freier Salzsäure, mit Wasser befeuchtet und wieder bei 100° trocknet, das Gewicht des Salzes etwas abnimmt, so dass es unmöglich ist, auf diese Weise ganz constante Resultate zu erhalten. Schon im Jahre 1863 hat Fittig**) gezeigt, dass die wässerige Lösung von reinem Chlorammonium beim Kochen eine sehr merkbare Menge freies Ammoniak entweichen lässt, während eine aequivalente Menge freier Salzsäure in

*) Auszug aus der gleichnamigen Arbeit in Poggend. Annal. Band 150, Seite 260, vom Verfasser für die Zeitschrift f. analyt. Chem. bearbeitet.

) Ann. Chem. Pharm. **128, 189.

der Lösung zurückbleibt, und daraus auf die Zersetzung des Salmiaks in der siedenden Lösung geschlossen. Ich hatte meine Versuche schon angefangen, ehe ich diese Arbeit Fittig's kannte. Ich habe sie indess auch auf andere Ammoniumsalze ausgedehnt, und die Grösse der Zersetzung bei verschiedenen Ammoniumsalzen zu bestimmen versucht.

A. Qualitative Nachweisung der Dissociation der Ammoniumsalze in Lösung bei 100^0.

§. 1. *Bereitung der Salze und des Wassers.*

Zur Bereitung reiner Ammoniumsalze ging ich, nach einer der von J. S. Stas*) angegebenen Methoden, von schwefelsaurem Ammonium aus, das zur Zerstörung der zusammengesetzten Ammoniake mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Salpetersäure geschmolzen wurde. Das saure schwefelsaure Salz wurde in Wasser gelöst und mit Kalkmilch behandelt, und das unter Erwärmen entwickelte Ammoniakgas in reinem Wasser gelöst. Diese reine Ammoniaklösung diente zur Bereitung von Chlorammonium, salpetersaurem, schwefelsaurem und oxalsaurem Ammonium, indem ich verschiedene Theile dieser Lösung mit den betreffenden reinen Säuren fast neutralisirte und die Lösungen eindampfte. Für die Details der Bereitung dieser Salze verweise ich auf das Original, und erwähne hier nur, dass nicht allein auf die Reinheit sondern auch auf die Neutralität der Salze die grösste Sorgfalt verwendet wurde. Das Chlorammonium wurde theils krystallisirt, theils sublimirt angewandt, und immer unmittelbar vor dem Versuche (unmittelbar vor dem Abwägen) in einer Platinschale erhitzt, bis es anfing Dämpfe auszustossen. Das salpetersaure Ammonium wurde, unmittelbar vor jedem Versuche, bei 120^0—130^0 getrocknet. Das schwefelsaure Salz wurde erhalten durch Praecipitation mit Alkohol und über Schwefelsäure getrocknet. Das oxalsaure Salz auf dieselbe Weise getrocknet, gab mir, beim Titriren mit Chamäleon minerale, 63,36 % Oxalsäure (berechnet 63,38).

Ausser den vier genannten Salzen habe ich noch essigsaures Ammonium untersucht, das erhalten wurde durch wechselseitige Zersetzung aequivalenter Mengen von reinem essigsauren Baryum

*) J. S. Stas, Gesetze der chemischen Proportionen, übersetzt von Aronstein, S. 51.

[Ba $(C^2H^3O^2)^2 + 3\ H^2O$] und dem oben genannten schwefelsauren Ammonium. Für die Details verweise ich wieder auf das Original.

Die Reinheit dieser fünf Ammoniumsalze wurde noch dadurch geprüft, dass ich von jedem 2—3 Gramm in einer Platinschale erhitzte. Keines hinterliess beim Glühen den geringsten festen Rückstand.

Die frisch bereiteten Lösungen des Chlorammoniums und des salpetersauren Ammoniums reagirten auf Lackmuspapier ganz neutral; die Lösungen der drei anderen Ammoniumsalze reagirten ganz schwach sauer. Das Entweichen von Ammoniak war bei diesen um so entscheidender für die Zersetzung.

Das Wasser, das zu allen folgenden Versuchen angewandt wurde, war mit Chamäleon minerale mit grosser Sorgfalt von mir selbst destillirt worden und enthielt keine Spur einer flüchtigen Base.

§. 2. *Destillationsversuche.*

Beim Kochen der Lösungen der fünf genannten Ammoniumsalze entweicht Ammoniak, wie sich durch die alkalische Reaction des Destillates leicht nachweisen lässt. Um die Menge des entweichenden Ammoniaks zu bestimmen, brachte ich eine genau abgewogene Quantität Salz in eine gläserne Retorte, fügte die bestimmte Menge Wasser hinzu und erhitzte zum Kochen. Um Ueberspritzen zu vermeiden, war der Hals der Retorte immer aufwärts gerichtet. Der entweichende Dampf wurde durch einen Liebig'schen Kühler, dessen unteres Ende in titrirte Schwefelsäure eintauchte, abgekühlt, und das Destillat in Portionen aufgefangen. In jeder Portion, gewöhnlich 50 oder 100 CC., wurde die Menge des Ammoniaks durch Titriren bestimmt, wobei ich mich violetter Lackmustinctur als Indicators bediente. Ich nahm dabei immer die Vorsorge, die Lackmuslösung in einer bestimmten Anzahl Tropfen zufliessen zu lassen, und die Farbe zu vergleichen mit der gleichen Menge reinen Wassers, wozu ich die gleiche Anzahl Tropfen Lackmusflüssigkeit gefügt hatte; der Punkt, wo die Farbe der zu untersuchenden Lösung denselben violetten Ton als die Vergleichsflüssigkeit bekommen hatte, wurde als der Punkt der Neutralität betrachtet. Bei einigen späteren Versuchen habe ich mich auch der Tinctur des St. Marthaholzes als Indicators bedient (siehe unten §. 6). — Zum Titriren benutzte ich Schwefelsäure, Salzsäure, Ammoniaklösung und Kalilösung. Diese vier Lösungen waren, nachdem die Stärke der Salzsäure mit reinem Silber festgestellt war, unter einander genau verglichen; ihre Stärke war die sogenannte zehntel-

normale, so dass je 1 Tropfen = $^1/_{20}$ CC. 0,085 Milligramm NH_3 entsprach.

Am Ende der Destillation wurde auch die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit titrirt, und darin immer eine Menge freier Säure gefunden, aequivalent der Menge des verdampften Ammoniaks.

Es folgen nun die Versuche, die ich mit verschiedenen Quantitäten Salz und verschiedenen Quantitäten Wasser angestellt habe. Für die Details verweise ich auf die Originalabhandlung.

I. Chlorammonium.

a. Aufgelöst in 200 CC. Wasser.

Gramme Salz:	1	5	10	20
	Milligramme NH^3 gefunden in:			
den 1. 50 CC. des Destillates	0,6	1,1	1,5	2,1
« 2. 50 « « «	0,3	0,6	0,7	0,9
« 3. 50 « « «	0,2	0,4	0,5	0,4
Total in 150 CC. des Dest.	1,1	2,1	2,7	3,4
Aequiv. Menge Salz in Proc.	0,35	0,13	0,085	0,054

b. Aufgelöst in 400 CC. Wasser.

Gramme Salz:	1	10	20
	Milligramme NH^3 gefunden in:		
300 CC. des Destillates	1,79 *)	4,2	5,6
Aequiv. Menge Salz in Proc.	0,56	0,13	0,088

c. Aufgelöst in 800 CC. Wasser.

Gramme Salz:	1	10	20
	Milligramme NH^3 gefunden in:		
750 CC. des Destillates	3,1	6,7	9,0
Aequiv. Menge Salz in Proc.	0,98	0,21	0,14

II. Salpetersaures Ammonium.

a. Aufgelöst in 200 CC. Wasser.

Gramme Salz:	1	5	10	20
	Milligramme NH^3 gefunden in:			
den 1. 50 CC. des Destillates	0,4	0,8	1,2	1,7
« 2. 50 « « «	0,2	0,4	0,6	0,8
« 3. 50 « « «	0,1	0,3	0,4	0,7
Total in 150 CC. des Dest.	0,7	1,5	2,2	3,2
Aequiv. Menge Salz in Proc.	0,33	0,14	0,10	0,075

*) Genau dasselbe Resultat erhielt Fittig (Ann. Chem. Pharm. 128, 192).

b. Aufgelöst in 800 CC. Wasser.

Gramme Salze:	10	40
	Milligramme NH^3 gefunden in:	
750 CC. des Destillates	6,0	10,0
Aequiv. Menge Salz in Proc.	0,28	0,12

III. Schwefelsaures Ammonium.

a. Aufgelöst in 200 CC. Wasser.

Gramme Salz:	1	5	10	20
	Milligramme NH^3 gefunden in:			
den 1. 50 CC. des Destillates	1,5	4,9	7,6	12,3
« 2. 50 « « «	1,1	3,6	5,2	7,8
« 3. 50 « « «	1,1	2,9	4,7	8,3
noch 25 « „ «	0,7	1,6	3,1	4,9
Total in 175 CC. des Dest.	4,4	13,0	20,6	33,3
Aequiv. Menge Salz in Proc.	1,71	1,01	0,80	0,65

b. Aufgelöst in 800 CC. Wasser.

Gramme Salz:	1	20
	Milligramme NH^3 gefunden in:	
750 CC. des Destillates	7,0	52,3
Aequiv. Menge Salz in Proc.	2,7	1,02

IV. Oxalsaures Ammonium.

a. Aufgelöst in 200 CC. Wasser.

Gramme Salze:	0,05	0,1	0,5	1	5
	Milligramme NH^3 gefunden in:				
den 1. 50 CC. des Destillates	0,7	1,3	5,0	9,1	33,5
« 2. 50 « « «	0,6	0,9	3,6	6,4	24,5
« 3. 50 « « «	0,5	0,9	3,4	6,1	22,7
Total in 150 CC. des Destillates	1,8	3,1	12,0	21,6	80,7
Aequiv. Menge Salz in Proc.	15,0	12,9	10,0	9,0	6,7

b. Aufgelöst in 800 CC. Wasser.

Gramme Salz:	0,1	1
	Milligramme NH^3 gefunden in:	
750 CC. des Destillates	5,75	34,8
Aequiv. Menge Salz in Proc.	24,0	14,5

V. Essigsaures Ammonium.

a. Aufgelöst in 200 CC. Wasser.

Gramme Salze:	**0,025**	**0,05**	**0,1**	**0,2**	**0,4**
	Milligramme NH^3 gefunden in:				
den 1. 50 CC. des Dest.	0,5	1,0	1,9	3,9	7,5
« 2. 50 « « «	0,3	0,5	1,0	1,9	3,5
« 3. 50 « « «	0,1	0,2	0,4	0,7	1,4
Total in 150 CC. des Dest.	0,9	1,7	3,3	6,5	12,4
Aequiv. Menge Salz in Proc.	16,3	15,4	15,0	14,7	14,0

b. Aufgelöst in 800 CC. Wasser.

Gramme Salz:	**0,1**	**0,4**
	Milligramme NH^3 gefunden in:	
den 1. 600 CC. des Destillates	3,8	12,6
noch 100 « « «	0,1	— 0,8
« 50 « « «	— 0,3	— 1,8
Total in 750 CC. des Destillates	3,6	10,0
Aequiv. Menge Salz in Proc.	16,3	11,3

§. 3. Bemerkungen: Einfluss der Säure, — saure Salze, — Schlüsse.

Dass das Entweichen des Ammoniaks die Folge ist einer eigenen Zersetzung des Salzes durch die Wärme, und nicht der Einwirkung irgend einer fremden Substanz, z. B. des Alkalis des Glases, ergibt sich daraus, dass ich immer eine Quantität freie Säure, aequivalent der totalen Menge gefundenen freien Ammoniaks, in der Retorte fand. Ausserdem habe ich mit jedem Salze einen Versuch in einer kleinen, gut gereinigten Platin-Retorte angestellt, welche mit einem kurzen Kühlrohr, ebenfalls aus Platin, verbunden war, und dabei die gleichen Resultate bekommen wie beim Destilliren in Glas. Da Ammoniak beim Kochen entweicht, und diese Thatsache keiner fremden Substanz zugeschrieben werden kann, und da, ehe ein Theil des Salzes zersetzt ist, kein Ammoniak entweichen kann, so schliessen wir daraus, dass die untersuchten Ammoniaksalze im gelösten Zustande bei 100° an und für sich theilweise zersetzt sind.

Ist das Salz in der Lösung theilweise in Ammoniak und Säure zerlegt, so ist das Entweichen des Ammoniaks nur die Folge dieser Zerlegung und seiner eigenen Flüchtigkeit. Wenn aber auch die Säure bei 100° flüchtig ist, so muss auch diese zum Theil mit überdestilliren.

Die bei 100° nicht flüchtige Schwefelsäure und Oxalsäure wurden im Destillate nicht gefunden, aber die Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure konnte ich, wenigstens bei concentrirteren Salzlösungen, in den Destillaten leicht nachweisen. Bei den diese Säuren enthaltenden Salzen ist also die durch Titriren im Destillate gefundene Menge des Ammoniaks nur die des freien Ammoniaks. Die freie (flüchtige) Säure wird anfangs nur in verschwindend kleiner Menge verdampfen; aber je nachdem das Ammoniak überdestillirt, wird die Säure sich in der Retorte anhäufen und dann auch in stärkerem Maasse übergehen. Zuletzt kann sogar das Destillat, wenn mehr Säure als Ammoniak verdampft, eine saure Reaction bekommen. Ich beobachtete dies bei concentrirteren Lösungen des Chlorammoniums und des salpetersauren Ammoniums, und am deutlichsten beim essigsauren Ammonium: das Destillat nimmt fortwährend an Alkalität ab, ist einen Augenblick neutral und wird dann sauer und immer sauerer. Es geht dies hervor aus den beiden letzten Versuchen mit dem essigsauren Ammonium. Das negative Zeichen bedeutet dabei, dass das Destillat eine saure Reaction hatte und eine Quantität freie Essigsäure enthielt, aequivalent der angegebenen Quantität Ammoniak. Bei diesem Salze insbesondere ist also das Entweichen von Ammoniak noch stärker als aus den Versuchen direct hervorgeht.

Je mehr Ammoniak verdampft ist, um so mehr freie Säure bleibt in der Retorte zurück, welche dem weiteren Verdampfen des Ammoniaks entgegenwirkt, und dies ist die Ursache, dass auch bei den Salzen, bei denen die Säure nicht merkbar verdampft, die Menge des Ammoniaks im Destillate fortwährend abnimmt, wie aus obigen Tabellen hervorgeht.

Endlich habe ich auch saures schwefelsaures und saures oxalsaures Ammonium auf ihre Zersetzung in kochender Lösung geprüft. Die beiden sauren Salze gaben mir aber ganz neutrale Destillate. Mit dem Nessler'schen Reagens fand ich zwar bei beiden kaum nachweisbare Spuren von Ammoniak; sie waren aber zu gering um sie bestimmen zu können.

Es ergeben sich aus dem Vorhergehenden folgende Schlüsse.

1. Die untersuchten neutralen Ammoniumsalze verlieren beim Kochen ihrer Lösung Ammoniak in sehr merkbarer Menge, am wenigsten Chlorammonium und das salpetersaure Salz, am meisten das oxalsaure und essigsaure Salz; das schwefelsaure Salz steht, in Bezug auf den Ammoniakverlust, in der Mitte. Der Ammoniakverlust nimmt zu mit der Concentration der Lösung, so wie mit der Menge des verdampf-

ten Wassers. Der Verlust betrug bei unseren Versuchen bei Chlorammonium bis 1 Procent, bei schwefelsaurem Ammonium bis 2,7 Proc., bei oxalsaurem Ammonium sogar bis 24 Proc., und kann unter Umständen natürlich noch grösser sein.

2. Der Ammoniakverlust ist die Folge einer theilweisen Zersetzung in der kochenden Lösung in Ammoniak und Säure (oder saures Salz).

3. Mit dem Ammoniak verdampft auch Säure, wenn diese flüchtig ist (Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure). Bei diesen Salzen, insbesondere bei dem essigsauren, ist dadurch der Ammoniakverlust noch grösser als die obigen Tabellen angeben, welche nur den Gehalt an freiem Ammoniak zeigen. Das Destillat kann dann zuletzt sogar eine saure Reaction bekommen.

4. Die sauren Salze (schwefelsaures und oxalsaures Salz) verlieren beim Kochen ihrer Lösung keine bestimmbare Menge Ammoniak. Daraus folgt mit Wahrscheinlichkeit, dass das neutrale schwefelsaure und das neutrale oxalsaure Ammonium sich in der kochenden Lösung spalten in freies Ammoniak und ein saures Salz.

B. Dissociation der Ammoniumsalze in Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur.

§. 4.

Nicht nur bei der Siedetemperatur des Wassers, sondern auch bei der gewöhnlichen Temperatur sind die oben untersuchten neutralen Ammoniumsalze theilweise zersetzt. Denn leitet man durch die Lösung eines dieser Salze, ohne sie zu erwärmen, einen Strom eines indifferenten Gases, so führt dieser eine kleinere oder grössere Menge freies Ammoniak mit sich fort.

Diese Weise, die Zersetzung eines Körpers, dessen einer Bestandtheil flüchtig ist, zu prüfen, ist zuerst im Jahre 1837 von Gustav Magnus*) beim sauren kohlensauren Natron in Anwendung gebracht.

Ich brachte die bei möglichst niedriger Temperatur bereitete, meistens nahezu gesättigte Lösung des neutralen Ammoniumsalzes (dessen Reaction bei diesen Versuchen immer schwach sauer war) in ein kleines gläsernes Kölbchen, das bis zum oberen Theile des Halses mit schmelzendem Eise, oder mit mehr oder weniger erwärmtem Wasser umgeben wurde, und führte einen langsamen Strom reinen Wasserstoffs oder Luft hindurch.

*) Pogg. Annal. **40**, 590.

Das entweichende Gas wurde über einen befeuchteten Streifen rothen Lackmuspapiers geleitet. Der Wasserstoff war aus Schwefelsäure und Zink bereitet und durch eine concentrirte Kalilösung, durch eine Lösung von Silbernitrat und durch concentrirte Schwefelsäure gereinigt; das Gas war völlig geruchlos. Die Luft wurde mittelst Kalilösung und Schwefelsäure von Kohlensäure und Ammoniak befreit. Beide Gase gaben dasselbe Resultat.

Auf diese Weise fand ich immer, dass das rothe Lackmuspapierchen, nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Temperatur, blau gefärbt wurde. Indem ich bei 0° anfing und die Temperatur allmählich steigen liess, beobachtete ich bei Temperaturintervallen von 10° die Zeit, welche nöthig war, um dem Lackmuspapierchen einen Anfang schwacher aber deutlicher blauer Färbung zu ertheilen. Um eine Vergleichung möglich zu machen, wurde immer empfindliches Lackmuspapier von derselben Bereitung angewendet und der Gasstrom bei allen Versuchen möglichst constant gehalten (etwa 40 CC. in der Minute).

Zeitdauer bis zum Anfang der Verfärbung des Lackmuspapiers.

Temperatur.	Chlorammonium.	Salpetersaures Ammonium.	Schwefelsaures Ammonium.	Oxalsaures Ammonium.	Essigsaures Ammonium.
0°	20 Min.	15 Min.	15 Min.	10 Min.	10 Min.
10°	15 „	15 „	5 „	5 „	4 „
20°	15 „	8 „	2 „	1 „	45 Sec.
30°	10 „	2 „	30 Sec.	30 Sec.	10 „
40°	5 „	$1^1/_2$ „	10 „	*)	*)
50°	3 „	30 Sec.	*)		
60°	2 „	12 „			
70°	30 Sec.	*)			
80°	*)				

Es geht daraus hervor, dass die theilweise Zersetzung bei den fünf Salzen bei 0° schon sehr deutlich ist und dass sie bei steigender Temperatur immer grösser wird.

Ich will hier noch bemerken, dass die bekannte Erscheinung, dass ein Lackmuspapier, welches man in eine alkalische Lösung eines Ammoniumsalzes getaucht und sodann der Luft ausgesetzt hat, in einigen Minuten wieder eine rothe Färbung bekommt, sich durch diese theilweise Zersetzung leicht erklären lässt. Ein Theil des frei gewordenen

*) Durch wenige Blasen Wasserstoff.

Ammoniaks verdampft und die zurückbleibende Säure färbt das Lackmuspapier roth. Die Neutralität kann also durch Lackmus nur in der Flüssigkeit beurtheilt werden.

Noch auf eine andere Weise, wobei die Lösung nur mit Platin in Berührung ist, kann man sich von der theilweisen Zersetzung dieser Salze bei der gewöhnlichen Temperatur überzeugen. Bringt man die Lösung in einen Platintiegel und legt den Deckel darauf, an dessen untere Seite man mittelst eines kleinen Tropfens Wasser ein Stückchen rothes Lackmuspapier geklebt hat, so ist nach einer halben bis einer ganzen Stunde das Lackmuspapierchen deutlich blau gefärbt. Der Versuch gelang mir bei allen fünf Ammoniaksalzen, obgleich die Lösungen selbst alle schwach sauer reagirten und der Tiegel unter eine mit Quecksilber abgesperrte Glocke gestellt war.

Wir haben also folgende Schlüsse :

1) Die fünf untersuchten neutralen Ammoniaksalze sind auch schon bei der gewöhnlichen Temperatur, ja sogar bei 0^0, theilweise zersetzt.

2) Diese theilweise Zersetzung nimmt zu mit steigender Temperatur. Man kann ihr also mit Recht den Namen »Dissociation« beilegen.

C. Quantitative Bestimmung der Dissociation der Ammoniumsalze in Lösung bei 100^0.

§. 5. *Verdampfen des Ammoniaks beim Kochen der wässerigen Lösung.*

Die Grösse der Dissociation der Ammoniumsalze in kochender Lösung habe ich zu bestimmen versucht, indem ich die Menge des in einem bestimmten Theile des Destillates gefundenen Ammoniaks mit der Ammoniakmenge verglich, welche aus einer Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt beim Kochen entweicht.

Ich fing an Ammoniaklösungen von verschiedener aber bekannter Stärke zu destilliren und in jedem Theile des Destillates den Ammoniakgehalt zu bestimmen. Das angewandte Ammoniak war frei von Kohlensäure. Der Destillirapparat war derselbe wie der früher beschriebene; das Ende des Kühlrohrs tauchte in titrirte Schwefelsäure und die Menge des Destillats wurde gemessen und durch Wägung controlirt. Die Resultate sind folgende :

Wasser 200 CC.

	Nro. 1.	Nro. 2.	Nro. 3.	Nro. 4.
Ammoniak in Mgrm.	**20**	**40**	**100**	**200**
Destillat.	Gefundene	Menge Ammoniak	in Milligrammen.	
1. 10 CC.	10,4	21,0	51,2	103,7
2. 10 «	4,6	9,4	23,9	51,5
3. 10 «	2,6	5,3	13,0	24,7
4. 10 «	1,4	2,6	6,2	11,4
5. 10 «	0,7	1,3	3,1	4,9
noch 25 «	0,5	0,8	2,0	3,1
« 25 «	0,0	0,1	0,2	0,2
Total .	20,2	40,5	99,6	199,5
anstatt .	20,0	40,0	100,0	200,0

Wasser 400 CC.

	Nr. 5.	Nro. 6.	Nro. 7.	Nro. 8.	Nro. 9.	Nr. 10.
Ammoniak in Mgrm.	**10**	**20**	**40**	**80**	**200**	**400**
Destillat.		Gefundene	Menge	Ammoniak in	Milligrammen.	
1. 10 CC.	2,9	5,9	12,0	24,1	60,5	120,0
2. 10 «	2,1	4,3	8,7	18,1	44,4	86,1
3. 10 «	1,6	3,1	6,0	12,5	30,0	59,5
4. 10 «	1,1	2,2	4,4	8,2	20,6	42,7
5. 10 «	0,8	1,4	3,0	5,9	14,5	29,2
6. 10 «	0,5	1,1	1,9	4,0	9,9	20,3
7. 10 «	0,4	0,7	1,3	2,5	7,0	14,6
8. 10 «	0,2	0,4	0,9	1,7	4,6	9,0
9. 10 «	0,1	0,3	0,6	1,1	2,9	5,7
10. 10 «	0,1	0,2	0,4	0,8	1,9	4,0
noch 25 «	0,1	0,2	0,4	0,8	2,3	4.9
« 25 «	0,0	0,0	0,1	0,1	0,8	1,6
« 25 «	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0.4
« 25 «	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Total .	9,9	19,8	39,7	79,8	199,6	398,1
anstatt .	10,0	20,0	40,0	80,0	200,0	400,0

Das in der Retorte zurückgebliebene Wasser war bei allen Versuchen, nachdem die Hälfte des Wassers verdampft war, vollkommen frei von Ammoniak; sogar mit dem Nessler'schen Reagens konnte darin nicht die geringste Menge Ammoniak nachgewiesen werden.

Aus den obigen Tabellen ersieht man leicht, dass die Menge des

entweichenden Ammoniaks in den ersteren Theilen des Destillats der Concentration der ursprünglichen Lösung nahezu proportional ist. Wenn dem so ist, so muss aber diese Proportionalität für jeden Theil des Destillates stattfinden und es lässt sich dieses durch Rechnung leicht prüfen.

Setzen wir voraus, dass bei einer Lösung von Ammoniak in Wasser das Verhältniss zwischen diesen beiden Stoffen im Destillate in jedem Zeitpunkte der Destillation dem Verhältnisse zwischen diesen Stoffen in der Retorte proportional sei, so gelangen wir zu der Formel, für deren Ableitung wir auf die Originalabhandlung verweisen:

$$\log. \frac{c}{c-e} = A \log. \frac{b}{b-w} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

worin:

c = der Menge des Ammoniaks } beim Anfange des Versuches in
b = « « « Wassers } der Retorte.
e = « « « Ammoniaks } im Destillate.
w = « « « Wassers }
A = einer constanten Zahl.

Der Werth der constanten Zahl A lässt sich aus unseren Versuchen berechnen. Mit Hinweglassung von denjenigen, wo die Menge Ammoniak sehr klein ist, finden wir aus allen den Versuchen für A Werthe, welche zwischen 14,1 und 14,9 liegen, und das Mittel ist:

$$A = 14{,}4.$$

Mit diesem mittleren Werth von A haben wir alle unsere Versuche wieder berechnet und die berechneten Quantitäten Ammoniak mit den gefundenen verglichen. Die Differenzen sind im Allgemeinen sehr klein; sie liegen innerhalb der Beobachtungsfehler und kommen mit abwechselndem Zeichen vor. Es ergibt sich also, dass die Formel (1) mit dem Werth der Constanten $A = 14{,}4$ für Lösungen von höchstens 0,1 % Ammoniak den Beobachtungen Genüge leistet, und dass deshalb die gemachte Voraussetzung richtig ist.

§. 6. Anwendung auf die Bestimmung der Dissociationsgrösse der Ammoniaksalze in kochender Lösung.

Zu diesem Zwecke habe ich eine besondere Reihe von Versuchen angestellt, bei der ich eine grössere Menge Lösung der Destillation unterwarf und nur den ersten sehr kleinen Theil des Destillates auffing. Ich richtete die Versuche so ein, in der Absicht, den Einfluss der zurückbleibenden freien Säure, welche auf das Verdampfen des Ammoniaks störend einwirkt, möglichst zu verringern. Dieser störende Einfluss der

freien Säure ist niemals ganz zu beseitigen, da er anfängt, sobald auch nur die kleinste Menge Ammoniak verdampft ist; aber er ist im Allgemeinen um so kleiner, je grösser die Menge Flüssigkeit, welche man in die Retorte bringt, und je kleiner der Theil derselben, welchen man überdestillirt. Ich nahm also zur Bereitung der Salzlösung eine ziemlich grosse Menge Wasser (500 oder 1000 CC.), destillirte davon einen sehr kleinen Theil (meistens etwa 10 CC., bisweilen noch weniger) und bestimmte die Menge des freien Ammoniaks in diesem Destillate.

Um die kleine im Destillate vorhandene Menge Ammoniak mit grosser Genauigkeit zu bestimmen, wählte ich die Titrirflüssigkeiten noch fünfmal verdünnter als die früher angewandten (siehe Seite 397), sodass folglich 1 Tropfen = $^1/_{20}$ CC. = 0,017 Milligrm. NH^3. Bei den sehr kleinen Mengen Ammoniak wurden die Tropfen gezählt. Als Indicators bediente ich mich einer alkoholischen Tinctur von St. Marthaholz, welche von Säuren gelb, von Basen purpurroth gefärbt wird und sich mir für kleine Mengen Ammoniak empfindlicher zeigte als Lackmus, insbesondere beim Uebergang von gelb in purpurroth.

Die Salze waren dieselben wie die früher beschriebenen, weshalb ich in Bezug auf ihre Reinheit und ihre Neutralität auf Seite 396 verweise. Das Wasser war vollkommen frei von Ammoniak, wie ein neuer Controleversuch zeigte. Es ist kaum nöthig hinzuzufügen, dass für jeden Versuch eine neue Menge neutrales Salz und eine neue Menge Wasser genommen wurde.

Aus der gefundenen Quantität Ammoniak in einem bekannten Theile des Destillates lässt sich nun die Quantität des zersetzten Salzes berechnen, mittelst der folgenden Formel, für deren Ableitung wir wieder auf das Original verweisen:

$$\log. \frac{a\,p}{a\,p - e} = A\,x\ \log. \frac{b}{b - w} \quad . \; . \; . \; . \quad (2),$$

worin:

a = der Menge des aufgelösten Salzes } beim Anfang des Versuches
b = « « « Wassers } in der Retorte.
e = « « « freien Ammoniaks } im Destillate.
w = « « « Wassers }
A = 14,4.
p = dem Verhältnisse zwischen den Molekular-Gewichten des Ammoniaks und des Salzes.
100 x = der Menge des zersetzten Salzes, in Procenten ausgedrückt.

Für den Fall, dass e sehr klein ist in Bezug auf ap und w sehr klein ist in Bezug auf b, d. h. wenn nur sehr wenig Ammoniak und nur ein sehr kleiner Theil des Wassers verdampft sind, geht die Gleichung (2) in die einfachere Form über:

$$x = \frac{be}{Aapw} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3).$$

Für den Fall, dass nicht nur Ammoniak sondern auch Säure mit dem Wasser verdampft, wird der Werth der constanten Zahl A etwas kleiner. Das Verdampfen der freien Salzsäure und Salpetersäure hat auf die gefundene Menge des freien Ammoniaks im ersten Theile des Destillates — wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte — keinen merkbaren Einfluss, aber für die flüchtigere Essigsäure wird der Werth von

$$A = 13{,}76.$$

Auf diese Weise fand ich, indem ich mit jedem Salze sechs Versuche mit Lösungen von verschiedener Concentration anstellte, dass der Werth von x, d. h. der Theil des Salzes, welcher in der bei ungefähr 100^0 kochenden Lösung in freies Ammoniak und freie Säure (oder saures Salz) zersetzt ist, für jedes Ammoniumsalz eine constante Grösse ist, unabhängig, wenigstens zwischen den angewandten Grenzen, vom Concentrationsgrade der Lösung. Das Mittel der gefundenen Werthe von $100x$, d. h. der Menge des zersetzten Salzes, in Procenten ausgedrückt, ist:

für	Chlorammonium	0,062 Proc.
«	salpetersaures Ammonium .	0,072 «
«	schwefelsaures « .	1,1 «
«	oxalsaures « .	6,7 «
«	essigsaures « .	7,3 «

Für die drei ersten Salze habe ich angenommen, dass sie sich spalten in Ammoniak und freie Säure, für die beiden letzteren, dass sie in Ammoniak und saures Salz zerlegt werden (siehe Seite 402).

Die gefundenen Werthe sind, wegen der störenden Wirkung der zurückbleibenden Säure, welche niemals gleich Null ist, als Minima zu betrachten.

Amsterdam, im October 1874.

Winkelspiegel zu Dr. Scheibler's gasvolumetrischem Kohlensäure-Apparat, um das Niveau in den zwei communicirenden Röhren rasch und sicher auf gleiche Höhe zu bringen.

Von

A. Gawalovski.

Dr. Scheibler's Apparat (beschrieben in Fresenius' quantit. Analyse, 5. Aufl. Seite 897) zur quantitativen Ermittelung der Kohlensäure in den Carbonaten der Alkalien und alkalischen Erden hat sich mit vollstem Rechte seit seiner Publication (Zeitschrift f. Rübenzuckerindustrie, Berlin 1861) der weitesten Verbreitung erfreut. Die dadurch ermöglichte äusserst bequeme und rasche volumetrische Bestimmung der Kohlensäure und die einfache Handhabung des Instrumentes hat dasselbe zu einem Gemeingute der technisch analytischen Sphäre gemacht. Der um die Zuckerchemie so hoch verdiente Chemiker, Herr Dr. Scheibler, war auch bestrebt, dem Instrumente, bei unverkürzter technischer Anwendbarkeit, eine Construction zu geben, die auch die strengsten Ansprüche der Wissenschaft vollkommen befriedigt. Es ist als rühmenswerthe Vervollkommnung anzuführen, dass das ursprünglich am Standbrette angebrachte Thermometer, zwischen die Zersetzungsflasche A und die Woulf'sche Flasche B (hier werden alle Bezeichnungen, die in Fresenius' quant. Analyse angewendet sind, benutzt) derart eingeschaltet wurde, dass eine dreihalsige Flasche B in einem Halse das Thermometer trägt, durch die andern zwei Hälse aber mit A und B verbunden ist, so dass nun nicht die Temperatur der den Apparat umgebenden Atmosphäre, sondern unmittelbar die der Kohlensäure selbst angezeigt wird.

Wenn ich nun auf einen Umstand aufmerksam mache, der für den Empiriker (dem oft dieser Apparat zur Benutzung übergeben wird) beeinflussend ist, und ihm das rasche Einstellen der Niveau's in c und d schwierig macht, so möge dies nicht als octroirende Verbesserung angesehen werden, da der Apparat für den geübten Chemiker in der bestehenden Construction nichts mehr zu wünschen übrig lässt.

Aus Erfahrung weiss ich, dass in vielen Fällen, wo eben dem Praktiker das Geräth in die Hände kommt, sehr oft fehlerhafte Resultate vorkommen, die lediglich dem ungleichen Niveau von C und D zuzuschreiben sind, da die Distanz zwischen diesen 1—1$^1/_2$ Centimeter beträgt und daher das Ablesen erschwert ist.



Fig. 20.

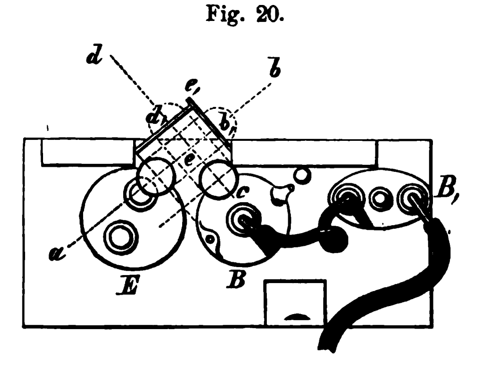
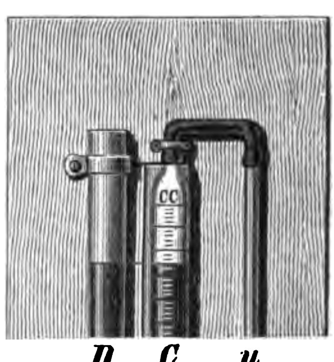


Fig. 21.



Ich construirte daher einen Winkelspiegel, wie er in Fig. 20 abgebildet ist, und dessen Anordnung folgende ist:

Denkt man sich durch die Röhren C und D (Fig. 21) der Längsachse nach die Ebenen a b und c d gelegt, und zwar so, dass sie sich bei e in einem Winkel von 90 ^{0} schneiden, und bringt nun hinter C und D zwei Spiegelplatten derart an, dass ihre Flächen mit a b und c d parallel sind, so ist die Spiegelkante e, erstens der Scheitel eines Winkels von 90 ^{0}, zweitens parallel mit den Achsen von C und D.

In Folge dieser Anordnung fällt das Spiegelbild der rechts liegenden Messröhre C auf den linken Spiegel, das der linken Röhre D auf den rechten Spiegel.

Die zwei Spiegelbilder b, und d, liegen dem Auge des Beschauers so nahe beisammen, dass die geringste Niveau-Differenz sogleich mit ungemeiner Schärfe sichtbar ist.

Diese kleine Modification möge, wenn es noch überhaupt möglich ist, nur dazu beitragen, dieses oft in den ungeübtesten Händen empirisch arbeitender Beamten befindliche Instrument in jeder Art bequem zu machen, um den aus der ungleichen Niveaueinstellung erwachsenden Fehler zu verhüten.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Beiträge zur Kenntniss des Cadmiums, insbesondere zur quantitativen Bestimmung desselben.

Von

O. Follenius.

(Zweite Abtheilung.)

C. Schwefelcadmium.

Cadmium und Schwefel vereinigen sich, so weit bis jetzt bekannt, zu einer einzigen chemischen Verbindungsstufe, dem Einfachschwefelcadmium, das aus den einfachen Aequivalentgewichten seiner beiden Elemente besteht:

Cd = 56	.....	77,7
S = 16	.....	22,3
CdS = 72	.....	100,00.

In einer Abhandlung über die «Polysulfurete der schweren Metalle» spricht H. Schiff*) auch von einem Fünffach-Schwefelcadmium, welches er durch Fällung eines neutralen Cadmiumsalzes mit Kaliumpentasulfid erhalten hat, jedoch sind die Angaben, welche er über den chemischen Charakter dieses in Rede stehenden Körpers macht, viel zu ungenügend, um daraus eine chemische Verbindung zu erkennen. Ich habe, um diesen Gegenstand näher zu prüfen, ganz nach der in genannter Abhandlung angegebenen Vorschrift, ein solch vermeintliches Polysulfuret dargestellt und seine Eigenschaften studirt, jedoch stimmen meine hierbei erhaltenen Resultate mit den von Schiff über fraglichen Punkt gemachten Erfahrungen durchaus nicht überein. Nach Angaben des Verfassers soll sich der Niederschlag leicht und vollständig absetzen und die darüber befindliche Flüssigkeit sich vollkommen klären; die Farbe des Niederschlags soll sich weder beim Kochen noch bei tagelangem Stehen in der Flüssigkeit ändern. Da die in andern Metallsalzlösungen durch Schwefelleberlösung erhaltenen Metallpolysulfurete in Folge rascher Zersetzung Schwefel in Form von Wolken abscheiden und dies Schiff beim Cadmiumpentasulfid nicht bemerkte, so glaubt er es hier mit einer festen chemischen Verbindung zu thun zu haben, welcher auf Grund

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 115, 73.

seiner Analyse (41,18 Proc. Cadmium und 58,82 Proc. Schwefel) die Formel CdS_5 zukomme. Von einer Prüfung, ob in dem fraglichen Pentasulfuret freier Schwefel enthalten sei, spricht der genannte Verfasser nichts und stützt nur auf Grund dieser beschriebenen Eigenschaften seine Ansicht über die chemische Verbindung von Cadmium und Schwefel in genannten Mengen.

Diesen Angaben Schiff's gegenüber fand ich, dass sich der mit Schwefelleber aus neutralen Cadmiumlösungen erhaltene, weisslich gelbe Niederschlag nach längerem Stehen in der Flüssigkeit und beim Erwärmen immer dunkler färbt und noch relativ grosse Mengen von freiem Schwefel enthält. Beim Behandeln einer gut ausgewaschenen Probe desselben mit farbloser Schwefelnatriumsolution wurde diese durch Lösen von Schwefel sofort gelb und der Niederschlag röthlich gefärbt, so dass er in diesem Fall ganz die Farbe des aus neutraler Lösung mit einfach Schwefelalkalien gefällten Cadmiumsulfids hat.

Ebenso gab eine trockne Probe desselben an Schwefelkohlenstoff viel Schwefel ab.

Nach einer Analyse der nach Vorschrift dargestellten Verbindung war die Zusammensetzung derselben:

Cd =	63,10
S =	36,90
	100,00.

Habe ich mich auch auf eine weitere Untersuchung nicht eingelassen, so glaube ich mit diesen Versuchen doch hinlänglich bewiesen zu haben, dass der mit Schwefelleberlösung erhaltene Niederschlag ein Gemenge von Einfachschwefelcadmium mit Schwefel ist und mithin das Einfachschwefelcadmium als einzige, bis jetzt bekannte Schwefelverbindung des Cadmiums zu betrachten ist.

Vorkommen, Darstellung und Bildung des Schwefelcadmiums.

In der Natur kommt das Schwefelcadmium unter dem Namen Greenokit als ein sehr seltenes Mineral vor — in sechsseitigen Prismen mit pyramidaler Zuspitzung krystallisirt, von honiggelber Farbe, halbdurchsichtig und demantglänzend. — Sein spec. Gew. fanden Brooke 4,8, — Breithaupt 4,9*) — die Härte gleich der des Kalkspaths.**)

*) Pogg. Annal. d. Chem. u. Phys. **51**, 515.

**) Gmelin, anorg. Chem. 5. Aufl. Bd. III. pag. 54.

Die künstliche Bildung des Sulfids gelingt auf sehr mannigfaltige Arten und hat das nach verschiedenen Methoden erhaltene Schwefelcadmium sowohl verschiedene Form wie Farbe. Ich beabsichtige in Folgendem die Darstellungs- und Bildungsweise desselben zusammenzustellen und classificire diese am besten

a) in diejenigen auf trocknem und

b) die auf nassem Weg.

a) Bildung auf trocknem Weg.

1. Durch directe Einwirkung von Schwefel auf Cadmium oder Cadmiumoxyd bildet sich nur äusserst schwierig Schwefelcadmium. Versuche, welche ich hierüber derart anstellte, dass ich Cadmium- und Schwefeldämpfe in einer Glasröhre zusammen leitete, ferner Cadmiumoxyd mit Schwefel schmolz, ergaben nur eine sehr geringe Ausbeute von Schwefelcadmium, welches auf ersterem Weg in Form eines hellgelben, mikro-krystallinischen Beschlags — nach letzterer Weise — als rothbraunes amorphes Pulver auftrat. *)

2. Erhitzt man metallisches Cadmium, Cadmiumoxydhydrat, oder braunes Cadmiumoxyd in Schwefelwasserstoff, so wird dieser zum Theil zersetzt und es bildet sich ausser Cadmiumsulfid — bei Anwesenheit von Metall — freier Wasserstoff; — sobald Oxydhydrat oder Oxyd vorliegt — Wasser.

Diese Zersetzung erfolgt durch das metallische Cadmium bei weitem schwieriger als durch sein Oxyd. Es bildet sich dabei eine dünne hellgelbe Schicht von Schwefelcadmium als ein Aggregat äusserst kleiner und feiner Nadeln, die erst bei einer 150fachen Vergrösserung deutlich wahrnehmbar sind. Es haben sich dieselben aus Cadmiumdampf und Schwefelwasserstoff gebildet. — Das bei diesem Versuch angewandte, feinpulvrige Cadmiummetall war zum grössten Theil mit einer dünnen Lage von Schwefelcadmium überschichtet, während auch nach mehrstündigem Glühen im Schwefelwasserstoffstrom der grösste Theil des sublimirten oder pulvrigen Metalls unverändert war.

Das Cadmiumoxyd — noch leichter das Cadmiumoxydhydrat — bildet schon bei der Berührung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte sofort dunkelrothes Schwefelcadmium; in der Wärme ist die Umwandlung in kurzer Zeit eine vollständige, sobald das angewandte Oxyd oder Oxydhydrat in feinem Pulver vorliegt. Compacte Massen dagegen

*) Siehe auch: Gmelin, anorg. Chem. 5. Aufl. Bd. III. pag. 53.

werden nur an der Oberfläche angegriffen, während sie im Kern noch unzersetztes Oxyd enthalten.

Während des Glühens ist das so gebildete Cadmiumsulfid von dunkelrother, beim Erkalten von hellgelber Farbe und in beiden Fällen vollkommen unkrystallinisch.

3. Ein reines, unkrystallinisches Schwefelcadmium erhält man durch Glühen von schwefelsaurem Cadmiumoxyd im Schwefelwasserstoffstrom. Diese Reduction, welche von v. Hauer*) zur Aequivalentbestimmung des Cadmiums angewandt wurde, ist vollständig und rasch ausführbar und stellt das so erhaltene Sulfid eine während des Glühens dunkelrothe, beim Erkalten hellgelb gefärbte, zusammengebackene Masse dar.

4. Ein schön krystallisirtes Cadmiumsulfid erhielt Schüler**) durch Schmelzen von reinem Sulfid mit der fünffachen Menge von kohlensaurem Kali und ebensoviel Schwefel. Der gen. Verfasser, welcher das so erhaltene Product «künstlichen Greenokit» benannte, fand dass dasselbe sowohl in seiner Zusammensetzung, wie in Krystallform, Farbe und Verhalten zu Reagentien mit dem natürlichen Greenokit vollkommen übereinstimme. (Siehe auch Sidot***) und Schneider†).)

5. Deville und Troost††) erhielten ein in hexagonalen Prismen — die Form des Greenokits — krystallisirtes Schwefelcadmium beim Glühen von amorphem Sulfid im Wasserstoffstrom. Genannte Verfasser erklären diese Krystallbildung unter scheinbarer Sublimation darauf beruhend, dass bei Rothglühhitze Schwefelcadmium und Wasserstoff Cadmiumdampf und Schwefelwasserstoff geben, welche sich bei niedrigerer Temperatur wieder in Schwefelcadmium und Wasserstoff umsetzen. (Vergleiche hiermit meine Versuche über «das Glühen des Schwefelcadmiums im Wasserstoffstrom» Seite 422.)

6. Durch Glühen von Chlorcadmium im Schwefelwasserstoffstrom erhielt Schüler†††) kleine Krystalle von Schwefelcadmium, in Form von Prismen mit pyramidaler Zuspitzung. Vollständig lässt sich jedoch das Chlorcadmium, wie mir Versuche zeigten, nicht in das Sulfid überführen, da dasselbe in Folge seiner grossen Flüchtigkeit sehr leicht verdampft.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. **72**, 338.

) Journ. f. prakt. Chem. **87, 374.

***) Journ. f. prakt. Chem. **100**, 310.

†) Journ. f. prakt. Chem. **108**, 22.

††) Journ. f. prakt. Chem. **87**, 374.

†††) Annal. d. Chem. u. Pharm. **120**, 186.

7. Schüler*) erhielt ferner Cadmiumsulfid bei der Reduction von schwefelsaurem Cadmiumoxyd mit Wasserstoff neben metallischem Cadmium, welches sich regulinisch, mit glänzenden Facetten umgeben, ausschied.

8. Ein krystallinisches Schwefelcadmium erhielt ich beim Glühen von amorphem Sulfid im Kohlensäurestrom. Dasselbe bildete in den Röhren, welche bei der Darstellung benutzt wurden, eine hellgelbe, dünne Schicht — ähnlich einer Sublimation — an der wohl eine krystallinische Structur, doch keine bestimmte Form zu erkennen war. Die Art seiner Bildung siehe Seite 422 «Glühen des Schwefelcadmiums im Kohlensäurestrom».

b) Bildung auf nassem Weg.

9. C. Geitner**) hat bei seinen Untersuchungen über das Verhalten von Metallen zu schwefliger Säure und Wasser gefunden, dass Cadmium mit jenen Agentien beim Erhitzen auf 200 ^{0} C. in zugeschmolzenen Röhren, amorphes Schwefelcadmium und eine Menge nadelförmiger sechsseitiger Prismen bildet, welche letztere er jedoch nicht analysirte. Die Entstehung des Sulfids beruht auf der unter diesen Bedingungen stattfindenden Zersetzung der schwefligen Säure in Schwefel und Schwefelsäure und Vereinigung des ersteren mit dem Metall.

10. Fordos und Gélis***) untersuchten die Einwirkung wässriger schwefliger Säure auf Cadmiummetall. Abweichend von allen Metallen, die nach ihren Untersuchungen unter diesen Umständen schwefligsaure Salze bilden, zersetzt das Cadmium das Wasser, bildet Cadmiumoxyd, während der Wasserstoff in stat. nasc. einen Theil der schwefligen Säure reducirt, Schwefelwasserstoff und Wasser bildet. Das Cadmiumoxyd hat mit einer andern Menge schwefliger Säure schwefligsaures Cadmiumoxyd gebildet und durch die Einwirkung von je 1 Aeq. Schwefelwasserstoff auf 3 Aeq. des schwefligsauren Cadmiumoxyds entsteht Schwefelcadmium und saures schwefligsaures Cadmiumoxyd.

$$3\,Cd + 3\,HO + 3\,SO_2 = 3\,(CdO, SO_2) + 3\,H;$$
$$SO_2 + 3\,H = SH + 2\,HO;$$
$$3\,(CdO, SO_2) + SH = CdS + (2\,CdO,\ 3\,SO_2) + HO.$$

Schweitzer†) fand, dass sich auf diesem Weg ausser Cadmium-

*) Journ. f. prakt. Chem. **87**, 374.
) Journ. f. prakt. Chem. **93, 97.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. **50**, 260.
†) Amer. Chem. **1**, 296.

sulfid noch schwefligsaures, schwefelsaures, unterschwefligsaures und trithionsaures Cadmiumoxyd bildet.

11. Durch Fällung mit Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien oder unterschwefligsaurem Natron erhält man aus Cadmiumlösungen, welche — je nach dem Fällungsmittel — sauer, neutral oder alkalisch sein müssen, Schwefelcadmium, das je nach Art der Fällung in seinen physikalischen Eigenschaften Unterschiede zeigt. Dieses durch Fällung erhaltene Sulfid findet in nachstehenden Kapiteln nähere Beschreibung.

Ueber die Fällung des Cadmiums als Schwefelcadmium.

Das Cadmium wird aus seinen Lösungen im Allgemeinen mit Schwefelwasserstoffgas — aus seinen neutralen Lösungen mit unterschwefligsaurem Natron oder Schwefelalkalien — und aus seinen alkalischen Lösungen mit Schwefelalkalien vollständig ausgefällt.

Da die Fällungen nur unter ganz bestimmten Verhältnissen vor sich gehen, wenigstens so von statten gehen, dass die erhaltenen Niederschläge zu einer Bestimmung des Cadmiums als Sulfid brauchbar sind, so habe ich die Art und Weise studirt, unter der man Schwefelcadmium vollständig fällen und durch weitere Operationen diesen Niederschlag zu quantitativen Bestimmungen geeignet machen kann. Zugleich verband ich hiermit eine ausführliche Untersuchung aller, unter verschiedenen Umständen aus Cadmiumlösungen mit Schwefelwasserstoffgas entstehenden Niederschläge, mit besonderer Berücksichtigung der Qualität und Quantität der bei der Fällung anwesenden freien Säure, sowie der Farbe und Form des Sulfids, suchte das Verhalten desselben beim Glühen in verschiedenen Gasströmen kennen zu lernen und — da kein mit Schwefelwasserstoff gefälltes Sulfid rein ist — einen Weg zu finden, dieses in die reine Schwefelverbindung überzuführen.

Ich glaube, um dem nachstehenden Kapitel grössere Uebersichtlichkeit zu geben, dasselbe in folgende einzelne Abschnitte gliedern zu müssen:

A. Allgemeine Eigenschaften des Schwefelcadmiums.

B. Verhalten des Schwefelcadmiums beim Glühen in verschiedenen Gasströmen.

C. Besondere Eigenschaften des Schwefelcadmiums durch Fällung seiner Lösungen mit Schwefelwasserstoff

a) in salzsaurer Lösung,

b) in schwefelsaurer Lösung.

D. Quantitative Bestimmung des Cadmiums als Sulfid durch Fällung mit Schwefelwasserstoff

a) in salzsaurer Lösung,

b) in schwefelsaurer Lösung.

E. Fällung des Cadmiums mit Schwefelalkalien.

F. Fällung des Cadmiums mit unterschwefligsaurem Natron.

A. Allgemeine Eigenschaften des Schwefelcadmiums.

Je nach seiner Fällungsweise zeigt das Schwefelcadmium eine sehr grosse Verschiedenheit in seiner Farbe, die von hellgelb bis zu dunkelroth in den mannigfaltigsten Stufen steigt. Diese Verschiedenheit ist jedoch, wie meine Untersuchungen ergaben, nur eine physikalische und hat auf den chemischen Charakter der genannten Verbindung nicht den geringsten Einfluss. Sowohl das dunkelrothe als das hellgelbe Sulfid besteht aus der gleichen Menge seiner Elemente, hat dasselbe Verhalten zu Säure, verändert sich in seiner Farbe wie äusseren Structur in höherer Temperatur gleichmässig etc. etc. Je heller der Niederschlag gefärbt ist, um so leichter ist sein spec. Gewicht; er ist in diesen Fällen viel mehr vertheilt und suspendirt in den Lösungen, aus denen er niedergeschlagen wird, als das dunkler gefärbte Sulfid, das compacter erscheint und sich in Folge dessen aus den Flüssigkeiten leichter absetzt. — Unter Umständen ist der Schwefelcadmiumniederschlag so fein, dass sich derselbe auf dem dichtesten Filter, auch bei wiederholter Filtration, nicht sammeln lässt und habe ich daher die Form des unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Niederschlages besonders berücksichtigt.

Unter dem Mikroskop zeigen die Schwefelcadmiumniederschläge dieselbe Form. Sie stellen ein Aggregat kleiner, in dünner Schicht hellgelb, in dicker orange gefärbter Kügelchen vor, die bald gleichförmig, bald — wie krystallinisch verzweigte Nadeln aussehend — zusammengelagert sind. So erhielt ich aus einer stark sauren, heissen, stark nach Schwefelwasserstoff riechenden Cadmiumlösung, in der während des Einleitens von Schwefelwasserstoff kein Sulfid ausfiel, beim Erkalten der Lösung ein ganz krystallinisch aussehendes Schwefelcadmium, das jedoch, unter dem Miskroskop betrachtet, nur die beschriebenen kuglichen Formen zeigte.

Die Temperatur, — die Menge der freien Säure — die Quantität des Niederschlags selbst, sowie die der stets anhaftenden Cadmiumsalze sind wohl wesentlich die Ursache dieser auffallenden Farbenverschiedenheit des Schwefelcadmiums; doch lässt sich nicht sagen, dass Niederschläge, die bei gleicher Temperatur in gleich stark saurer Lösung gefällt sind — in ihrer Menge wie in der Verunreinigung durch beigemengte Cadmiumsalze identisch — dieselbe Nüance zeigen; häufig lehrte die Erfahrung, dass auch solche, unter denselben Bedingungen dargestellte Sulfidniederschläge wesentliche Farben-Differenzen zeigten.

Sobald die frisch gefällten Cadmiumniederschläge trocken werden, schwindet diese Farbendifferenz etwas, indem hellgefärbte Niederschläge dunkler werden. Selbst schon während des Filtrirens des hellgelb gefärbten Schwefelcadmiums wird dasselbe dunkler und ändert sich in diesem Sinn die Nüance desselben in dem Maassstabe, in dem dasselbe von der es umgebenden Flüssigkeit mehr und mehr getrennt wird.

Da sehr viele Schwefelmetalle chemisch gebundenes Wasser enthalten, so lag auch hier die Vermuthung nahe, dass das Schwefelcadmium verschiedene Mengen Hydratwasser enthalte und hierin vielleicht ein wichtiger Grund seiner Farbenverschiedenheit zu finden sei. Ich stellte deshalb zur Beantwortung dieser Frage eine Anzahl Versuche an, mit denen ich zugleich eine quantitative Bestimmung der beigemengten Cadmiumsalze verband um auch den Einfluss dieser auf die Farbe des Cadmiumsulfids näher zu studiren. — Zu diesem Zweck bereitete ich mir Niederschläge von Schwefelcadmium, die aus schwefelsaurer, salzsaurer und alkalischer, warmer wie kalter Lösung ausgefällt wurden. Dieselben wurden so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nichts mehr aufgelöst enthielt; geschah die Fällung in der Wärme, so wurde auch das Auswaschen heiss vorgenommen und kalte Fällungen in der Kälte gereinigt. Alle Niederschläge wurden getheilt, der eine Theil bei 100° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet und hierin die beigemengten Cadmiumsalze bestimmt, den anderen Theil trocknete ich zwei Monate lang über Schwefelsäure und bestimmte in der lufttrocknen Masse den Gehalt an Wasser. Letzteres wurde durch Erhitzen der zu prüfenden Menge auf 110—115° C. im Luftstrom bewerkstelligt und das Wasser entweder aus dem Gewichtsverlust oder durch Absorption desselben in Chlorcalciumröhren und Wägen bestimmt.

Ich gebe die Versuche in folgender Tabelle an:

	Qualität und Quantität der Säure.	Art der Fällung.	Farbe des Niederschlags.	Angewandtes Schwefelcadmium	Wassergehalt in		Angewandtes Schwefelcadmium	Gehalt an Cadmiumsalzen in	
				Grm.	Grm.	Proc.	Grm.	Grm.	Proc.
				a) Saure Lösung.					
Salzsäure	10 Proc.*)	Kälte	Orange	a) 0,5542	0,0020	0,360	0,2801	0,0120	4,284
				b) 0,7130	0,0018	0,252	0,2795	0,0103	3,685
	4 Proc.	Wärme (70° C)	Dunkelroth	a) 0,5130	0,0016	0,311	0,2774	0,0081	2,920
				b) 0,5271	0,0020	0,389	0,2701	0,0089	3,200
Schwefelsäure	60 Proc.**)	Kälte	Orange	a) 1,3790	0,0036	0,261	0,2784	0,0039	1,400
				b) 0,8310	0,0028	0,337	0,2782	0,0052	1,900
	20 Proc.	Wärme (70° C)	Dunkelroth	a) 0,1826	0,0022	0,270	0,2802	0,0035	1,300
				b) Alkalische Lösung.					
	Fällung mit Schwefelammonium.	Kälte	Röthlichgelb	0,4211	0,0030	0,713	—	—	—
		Wärme (70° C.)	Dunkelgelb	0,6132	0,0039	0,642	—	—	—

Die hier aufgestellten Zahlen sind wohl hinlänglich Beweis dafür, den Wassergehalt des lufttrocknen Schwefelcadmiums als mechanisch beigemengten und nicht als chemisch gebundenen zu erkennen. Auch spricht die differirende Menge in gleichmässig behandelten und gefärbten Proben dafür, dass dieser anhaftende Wassergehalt von gar keinem Einfluss auf die Farbe ist und mithin bei der Charakteristik des Schwefelcadmiums unberücksichtigt bleiben kann. — Ueber den Einfluss, den die im Schwefelcadmium vorhandenen Cadmiumsalze auf dessen Farbe haben, lässt sich für die meisten, jedoch nicht für alle Fälle annehmen, dass durch einen Mehr- oder Mindergehalt derselben die Farbe des betreffenden Niederschlags heller oder dunkler wird. Die Tabelle zeigt, dass in den meisten Fällen die Quantität dieser Salze mit der Menge der freien Säure steigt.

*) 100 CC. der Cadmiumlösung enthielten 10 Proc. einer Salzsäure von dem spec. Gew. 1,11, entsprechend 22,4 % H Cl.

**) Die Schwefelsäure hatte das spec. Gew. 1,19, enthielt also 20,5 % SO_3.

An der Luft oxydirt sich das Schwefelcadmium, selbst bei sehr langer Berührung mit derselben absolut nicht und ist es auch nur in sehr geringem Maasse hygroskopisch.

In verdünnten Säuren ist das frisch gefällte Sulfid nur theilweise, am wenigsten in verdünnter Schwefelsäure löslich. Bei bestimmtem Verdünnungsgrad wirkt die Säure in der Kälte nicht auf dasselbe ein und habe ich weiter unten diese Concentrationspunkte sowohl von der Schwefelsäure wie Salzsäure näher angegeben. (Siehe C a und b). Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu und ist somit bei Siedehitze am bedeutendsten. Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen das Sulfid dabei unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff und bilden die entsprechenden Cadmiumsalze; — Salpetersäure scheidet Schwefel aus, der zum Theil wieder oxydirt wird und gibt eine Lösung von Cadmiumnitrat + Cadmiumsulfat. Das geglühte Schwefelcadmium wird von verdünnten Säuren nur oberflächlich angegriffen, von concentrirter Salzsäure und Salpetersäure beim Kochen vollständig und leicht — von conc. Schwefelsäure nur äusserst schwierig und bei grossem Säureüberschuss gelöst.

In Wasser, Alkalien, Alkalisalzen, alkalischen Schwefelmetallen wie Cyanverbindungen bleibt das Schwefelcadmium sowohl in der Kälte wie Wärme vollkommen unlöslich. Wackenroder*) hat in seiner Arbeit über bleihaltige Zinkblumen darauf aufmerksam gemacht, dass die Schwefelverbindung des Cadmiums in Aetzammoniak nicht ganz unauflöslich sei, jedoch die im Hinblick auf diese Bemerkung von Fresenius**) angestellten Versuche beweisen die vollständige Unlöslichkeit des Sulfids in genannter Flüssigkeit.

Beim Zusammenkommen mit überschüssigem Alkali verändert das aus saurer Lösung gefällte Schwefelcadmium sowohl seine äussere Structur wie Farbe. Der ursprünglich fein vertheilte hellgelbe, wie der zusammengeballte dunkelrothe Niederschlag geht beim Digeriren mit Alkalien — besonders in der Wärme — in einen röthlich gelben, voluminösen Körper über.

In schmelzenden Alkalien wie Alkalicarbonaten löst sich das Schwefelcadmium auf und scheidet sich beim Erkalten in krystallinischer Form aus. (Siehe «Darstellungsweise des Schwefelcadmiums auf trocknem Weg» Seite 414.)

---

*) Buchner, Repertor. f. Pharm. 46, 226.

**) Seine Anleit. zur quantit. Anal. 5. Aufl. 1866: Analyt. Belege No. 59.

B. Verhalten des Schwefelcadmiums beim Glühen in verschiedenen Gasströmen.

Bei dem Studium der Eigenschaften des Schwefelcadmiums war es nicht ohne Interesse, das Verhalten desselben beim Erhitzen in verschiedenen Gasströmen kennen zu lernen, um auch hier zugleich eine praktische Anwendung zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums, als Schwefelcadmium, zu finden. Ich unternahm das Glühen des Sulfids im Luft-, Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff- und Kohlensäurestrom und gelangte dabei zu folgenden Resultaten:

I. Glühen im Luftstrom.

Wird Schwefelcadmium über 100° C. erhitzt, so wird seine Farbe mit steigender Temperatur immer dunkler roth und die Masse sintert schliesslich zu einer fest zusammengebackenen strohgelben Masse zusammen. Bei keiner Temperatur wird dasselbe im Luftstrom zersetzt oder verflüchtigt, wohl aber oxydirt es sich oberflächlich, sobald das Erhitzen längere Zeit und über 135—140° C. gesteigert wird. Die Oxydirbarkeit des Cadmiumsulfids ist jedoch bei Weitem geringer als die irgend eines Sulfids derselben Metallgruppe, — und lässt sich, sobald man das Erhitzen nicht länger als nöthig fortsetzt, durch direktes Erhitzen an der Luft, das Schwefelcadmium von aller Feuchtigkeit und dem beim Fällen ausgeschiedenen Schwefel befreien. — Ist das Cadmium aus salzsaurer Lösung als Sulfid gefällt, und somit durch Chlorcadmium verunreinigt, so geht beim Erhitzen letzteres in Form weisser Dämpfe weg, die sich an kälteren Stellen als krystallinischer Beschlag absetzen. Es lässt sich auf diesem Weg das Cadmiumsulfid vollständig von der beigemengten Chlorverbindung trennen und zwar um so leichter, je stärker der Luftstrom ist, dem man die erhitzte Schwefelverbindung aussetzt. Da die hierzu nöthige Temperatur nicht sehr hoch ist und die ganze Operation in verhältnissmässig kurzer Zeit von Statten geht, so oxydirt sich hierbei das Sulfid nur in sehr geringer Menge und lässt sich so auf diesem Wege fast rein erhalten. Diese Angaben beziehen sich jedoch nur auf kleinere Mengen von Schwefelcadmium, denn grössere verlangen sowohl höhere Temperatur wie längere Zeit und geben auch nicht alles Cadmiumchlorid in der Hitze ab; Theile von Letzterem werden von der fest zusammengebackenen Sulfidmasse eingeschlossen und lassen sich dann durch kein Mittel mehr daraus entfernen. — Schwefelcadmium mit Chloralkalien im Luftstrom erhitzt,

liefert Chlorcadmium, das sich an kälteren Stellen in sehr schönen glänzenden Prismen als Sublimation absetzt. —

II. Glühen im Wasserstoffstrom.

Beim Glühen von Schwefelcadmium im Wasserstoffstrom zersetzt sich dasselbe vollständig und leicht in Schwefel und metallisches Cadmium. Durch Anwesenheit des freien Schwefels, Wasserstoffs und verdampfenden Cadmiummetalls, bilden sich wieder vorübergehend an etwas kälteren Stellen geringe Sulfidschichten, die sich jedoch bei weiterem Glühen wieder in genannter Weise zersetzen. Auch bei Gegenwart von Schwefel findet die nämliche Zersetzung statt, indem erst aller Schwefel wegsublimirt und sodann das Sulfid sich vollständig verflüchtigt. — Ich wandte das Glühen des Schwefelcadmiums im Wasserstoffstrom häufig bei der Prüfung desselben auf seine Reinheit an.

III. Glühen im Schwefelwasserstoffstrom.

Wird Schwefelcadmium im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt, so bleibt es mit Ausnahme der unter I. beschriebenen Farben- und Structurveränderung vollkommen unverändert. Während des Glühens scheidet sich Schwefel aus, der aber leicht und ohne Einfluss auf das Sulfid durch gelindes Erhitzen im Luftstrom weggetrieben werden kann. Abgewogene Proben von reinem Schwefelcadmium, welche ich sowohl bei niederer als sehr hoher Temperatur im Schwefelwasserstoffstrom erhitzte, hatten nach Wegtreiben des Schwefels stets constantes Gewicht. — Enthält Schwefelcadmium Cadmiumchlorid, so gelingt es auch bei dem vorsichtigsten Erhitzen im schwachen Schwefelwasserstoffstrom nicht, das Chlorid vollständig in die Schwefelverbindung überzuführen; der grösste Theil desselben sublimirt stets weg, — der Rest zersetzt sich mit dem Schwefelwasserstoff unter Bildung eines krystallinischen Beschlags von Schwefelcadmium.—Das aus schwefelsaurer Lösung ausgefällte Sulfid, welches mehr oder weniger schwefelsaures Cadmiumoxyd enthält, wird beim Glühen im Schwefelwasserstoffstrom vollständig in Schwefelcadmium übergeführt, so dass hierdurch ein Mittel an die Hand gegeben ist, bei quantitativen Bestimmungen ein reines Sulfid zu erhalten. —

IV. Glühen im Kohlensäurestrom.

Chlorcadmiumhaltiges Schwefelcadmium wurde in einem Schiffchen in eine lange, an verschiedenen Stellen eng ausgezogene Glasröhre gebracht und in dieser über dem Verbrennungsofen unter Durchleiten von

Kohlensäure erhitzt. Es hatte letzteres den Zweck, die hierbei sublimirenden Theile von Stelle zu Stelle treiben und so die Sublimationsprodukte trennen zu können. —

Die Kohlensäure — aus Marmor und Salzsäure bereitet — wurde in Wasser gewaschen, mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet und zur Entfernung jeder Spur mitgerissener Säure über Kupferspäne geführt.

Bei mässigem Erhitzen ging das Chlorcadmium weg, welches sich theils als ein weisses Sublimat an die kälteren Glaswände ansetzte, theils sich in Form weisser Dämpfe verflüchtigte, die in vorgelegtem Wasser absorbirt wurden. —

Nachdem sich bei weiterem Erhitzen keine Dämpfe von Chlorcadmium mehr zeigten und dieses aus der Röhre vollständig weggetrieben war, wurde dieselbe an der Stelle sehr stark geglüht, an der sich das Sulfid befand und ein starker Kohlensäurestrom durchgeleitet. An den kälteren Stellen beschlug sich hierbei die Röhre mit einer langen Schicht von stark glänzendem Cadmiummetall. Mit blossem Auge betrachtet. hatte die Metallschicht ein äusserst krystallinisches Aussehen und sehr starken Glanz, — unter dem Mikroskop jedoch war es ein nur sehr unvollkommen krystallinisches Gebilde, in dem nicht eine einzige bestimmte Form zu erkennen war.

Hinter der metallischen Cadmiumschicht befand sich ein hellgelber, dünner Beschlag — ähnlich einer Sublimation — von undeutlich krystallinischem Schwefelcadmium. Derselbe wurde jedoch bei stärkerem Glühen wieder grösstentheils zersetzt.

Da ich aus dem oben beschriebenen Verhalten des Schwefelcadmiums beim Glühen in den dasselbe nicht reducirenden Gasströmen mit voller Sicherheit die fixe Beschaffenheit desselben kannte und dasselbe nochmals durch ein sehr heftiges Glühen von Cadmiumsulfid im Stickstoffstrom bestätigt fand, so war ich über dies eigenthümliche Auftreten von Cadmiummetall zu folgenden Schlüssen veranlasst:

1) Es konnte die Zersetzung von dem, beim Glühen noch zurückgebliebenen Chlorcadmium —
2) von der Einwirkung dieses Salzes auf Schwefelcadmium unter Bildung von Chlorschwefel und Cadmium, — und endlich
3) von einer Zersetzung der Kohlensäure durch Schwefelcadmium herrühren.

Diesen Schluss musste ich als letzten annehmen. da ich mich eines ähnlichen Falls nicht entsinnen kann. — Zur Beantwortung dieser Fragen stellte ich nun folgende Versuche an:

1) Chemisch reines, durch Sublimation erhaltenes Chlorcadmium wurde in einer Glasröhre im Kohlensäurestrom geglüht, die sublimirenden Theile an verschiedenen Stellen über sehr stark glühende Theile der Röhre und die Dämpfe durch eine ganz verdünnte, chemisch reine Jodkaliumlösung geleitet, die mit einem Tropfen ganz verdünnten Stärkekleisters versetzt war. Es hatte dies den Zweck, allenfalls durch Zersetzung des Salzes freigewordenes Chlor durch die Entstehung von blauem Jodamylum zu erkennen. Jedoch weder Chlor noch metallisches Cadmium traten bei diesem Versuche auf. —

Ebenfalls chemisch reines Chlorcadmium wurde in einer Kohlensäureatmosphäre in einer an beiden Seiten zugeschmolzenen Glasröhre einer Temperatur von 250—260 ^{0} C. ausgesetzt. Die Röhre war während des Erhitzens mit dicken, weissen Dämpfen gefüllt, die sich beim Erkalten in Form durchsichtiger, sehr schön ausgebildeter Prismen an den Glaswänden ablagerten und in Wasser vollständig löslich waren. — Durch diese Versuche war nun hinlänglich bewiesen, dass die oben vermuthete Zersetzung und das Auftreten von Cadmiummetall nicht von Chlorcadmium herrühren konnte.

2) Reines Schwefelcadmium — durch Reduction von schwefelsaurem Cadmiumoxyd im Schwefelwasserstoffstrom erhalten — wurde im Kohlensäurestrom einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt. Es traten hierbei dieselben Zersetzungserscheinungen auf, wie in dem oben beschriebenen Versuch und war durch dieses Experiment vollständig der Beweis geliefert, dass eine Einwirkung von Chlorcadmium auf Schwefelcadmium nicht stattfindet.

3) Es konnte mithin nur noch die Kohlensäure diese eigenthümiche Zersetzung des Schwefelcadmiums verursachen, welche Vermuthung auch folgende Versuche bestätigen:

Vollkommen chemisch reines Cadmiumsulfid wurde sehr heftig im Kohlensäurestrom geglüht und die Dämpfe durch eine hellblaue Lösung von Jodamylum geführt. Sobald sich metallisches Cadmium zu erkennen gab, wurde die hellblaue Lösung vollständig entfärbt. Ich wiederholte diese Versuche mit der blauen Jodamylum-Solution; die Entfärbung dauerte so lange, als ich das heftige Glühen des Schwefelcadmiums fortsetzte. Die entfärbten Amylumlösungen wurden filtrirt, das Filtrat mit

einem Tropfen Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum versetzt, wodurch ein nicht unbedeutender Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entstand. — Es war mithin schweflige Säure, welche die Entfärbung der Jodamylumlösung hervorbrachte. Dieselbe konnte nur aus dem Schwefel des Schwefelcadmiums und — da die ganze Röhre mit Kohlensäure gefüllt war — durch den Sauerstoff der Kohlensäure gebildet worden sein. Die Kohlensäure musste demnach zu Kohlenoxyd, das Schwefelcadmium zu metallischem Cadmium reducirt werden. Die Zersetzung ist mithin nach folgendem Schema verlaufen:

$$2\,CO_2 + S\,Cd = Cd + S\,O_2 + 2\,CO.$$

Es bleibt nun schliesslich noch die Frage zu beantworten: worauf beruht die Bildung des bei beschriebenem Versuch entstandenen Cadmiumsulfids? Dass zur Entstehung desselben die Temperatur von wesentlichem Einfluss ist, beweist vor Allem die Lage desselben, denn es befand sich stets zwischen der Metallschicht, welche gelinde erwärmt — und dem zu dem Versuch angewandten Schwefelcadmium, welches stark geglüht wurde. Das Auftreten dieser krystallinischen Sulfidschicht kann mithin nur die Erklärung finden, dass die hier obwaltenden Körper — wie Cadmiumdämpfe, schweflige Säure und Kohlenoxydgas — entstanden bei sehr hoher Temperatur — bei gelinderem Erhitzen sich wieder in sehr geringen Mengen im umgekehrten Sinn zersetzen und wieder Schwefelcadmium und Kohlensäure nach folgender Formel bilden:

$$S\,O_2 + 2\,CO + Cd = S\,Cd + 2\,CO_2.$$

Es wirkt mithin hier das Kohlenoxyd wieder reducirend auf die schweflige Säure ein.

C. Besondere Eigenschaften des durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Schwefelcadmiums:

a) aus salzsaurer Lösung.

Fällt man Cadmium in salzsaurer Lösung — neutral oder sauer, warm oder kalt — mit Schwefelwasserstoff aus, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser so lange, bis Silbersolution keine Spur von Salzsäure im Waschwasser zu erkennen gibt, löst sodann den Niederschlag in heisser, verdünnter Schwefelsäure, die vollkommen chlorfrei ist, auf, so gibt in dieser Lösung salpetersaures Silberoxyd, nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs und Zusatz von etwas Salpetersäure einen Niederschlag von Chlorsilber. Derselbe entsteht — wie schon oben erwähnt — bei allen so behandelten Niederschlägen von Cadmiumsulfid und ist die

geringste Menge desselben, die ich bei meinen Versuchen fand, immerhin zu bedeutend, um sie bei quantitativen Bestimmungen vernachlässigen zu können.

Die Menge dieses beigemengten Chlorcadmiums ist bei verschiedener Quantität des Sulfidniederschlags, ferner bei wechselnden Säuremengen sehr different; für die meisten Fälle lässt sich das Gesetz aufstellen, dass mit zunehmender Säuremenge auch der Gehalt an Chlorcadmium steigt.

Es gibt viele Schwefelwasserstoff-Niederschläge, denen Metallsalze beigemengt sind — besonders das Schwefelblei — doch lassen sich diese entweder mit Wasser extrahiren, oder durch Digestion mit Schwefelammon etc. vollständig wieder in Sulfide überführen. Bei dem mit Chlorcadmium verunreinigten Schwefelcadmium haben aber alle solche Versuche nicht zu dem erwünschten Resultate geführt.

In Cadmiumchloridlösung wurde bei Gegenwart freier Salzsäure Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag vollständig ausgewaschen, in Wasser vertheilt und folgende Versuche damit angestellt:

1) Ein Theil wurde mit Wasser mehrere Stunden lang gekocht, filtrirt, das Filtrat eingedampft und mit Salpetersäure und Silbersolution versetzt — die Flüssigkeit blieb vollkommen klar.

2) Ein anderer Theil des Schwefelcadmiums wurde mit Ammon im Wasserbade — unter Ersatz des verdampfenden Ammons — lange Zeit bei 80—90 ^{0} C. digerirt, um das beigemengte Chlorcadmium auf diesem Weg in ammoniakalische Lösung zu bringen. Das vom Niederschlag befreite Filtrat enthielt jedoch weder eine Spur Chlor noch Cadmium.

3) Von demselben Sulfid wurde ein dritter Theil lange mit vollkommen chlorfreiem Schwefelammonium gekocht, filtrirt, und das Filtrat, jedoch vergeblich, auf Chlor geprüft. Somit war auch auf diesem Weg eine Ueberführung des Chlorcadmiums in die Schwefelverbindung unmöglich.

Es gelingt mithin auf keine Art, ein reines, aus salzsaurer Lösung ausgefälltes Schwefelcadmium auf nassem Weg zu erhalten, und würde es auch durch einen dieser beschriebenen Versuche möglich sein, so leidet das so behandelte Cadmiumsulfid an dem grossen Mangel, dass es durch diese Operationen zur quantitativen Bestimmung in eine vollkommen ungünstige Form übergeführt wird. Einmal ist dasselbe in der Flüssigkeit zum grössten Theil so fein suspendirt, dass es sich gar nicht oder

nur durch ein sehr häufig wiederholtes Filtriren auf dem Filter vollständig sammeln lässt, dann haftet es sehr fest an den Gefässwänden, von denen es kaum mechanisch zu befreien ist, und endlich lässt es sich in dieser Form sehr schwer auswaschen. Es bleibt mithin in diesem Fall nichts übrig, als das gewogene, chlorcadmiumhaltige Sulfid durch Glühen im Luftstrom von demselben zu befreien, den Rückstand wieder durch Glühen im Schwefelwasserstoffstrom zu reduciren (da sich bei dem ersten Glühen schwefelsaures Cadmiumoxyd gebildet hat), zu wägen und aus dem Gewichtsverlust das dem Chlorcadmium entsprechende Schwefelcadmium zu berechnen.

Mag nun auch jede andere Fällungsweise des Cadmiums als Schwefelcadmium — oder eine andere Bestimmungsart desselben — vor der in Rede stehenden den Vorzug verdienen, so bleibt es immerhin für die quantitative Bestimmung und besonders für die Trennung des Cadmiums von anderen Elementen von Wichtigkeit, das Verhalten desselben beim Fällen mit Schwefelwasserstoff zur freien Salzsäure kennen zu lernen. Bei dem Studium dieses Gegenstandes habe ich mir folgende zwei Fragen gestellt: Beiwe lcher Menge freier Säure ist die Fällung eine vollständige, und ferner: bei welcher Menge derselben wird kein Cadmium mehr gefällt. Ich beziehe diese Angaben sowohl auf warme wie kalte Lösungen und habe dabei Form und Farbe jedes einzelnen Niederschlages studirt. Im Folgenden versuche ich nun die bei dieser Untersuchung erlangten Resultate zusammenzustellen und sie mit den bisher über diese Punkte gemachten Erfahrungen zu vergleichen.

α) Fällung in kalter Lösung.

(Specifisches Gewicht der Salzsäure = 1,11 = 22,4 % H Cl.)

Versuch I. In einem Kolben, in dem 100 CC. markirt waren, wurden 0,3 Grm. reines Cadmiumoxyd in 3 CC. Salzsäure gelöst und die Lösung bis zur Marke verdünnt. Beim Einleiten eines Stroms von reinem Schwefelwasserstoffgas entstand sofort ein hellgelber Niederschlag, der zum grössten Theil in der Flüssigkeit suspendirt blieb, an den Glaswänden leicht in die Höhe stieg und zum grössten Theil fest daran haftete. Nach kurzer Zeit setzte er sich — jedoch nicht vollständig — ab und war dann orange gefärbt. — Das Filtriren des Niederschlags gelang äusserst schwierig; es war ein wiederholtes Zurückgiessen des Filtrats erforderlich um allen Niederschlag auf dem Filter zu sammeln; — die Fällung war, wie die nähere Untersuchung des Filtrats ergab, eine vollständige.

Die schwefelsaure Lösung des so dargestellten Schwefelcadmiums gab mit Silbersolution einen nicht unbedeutenden Niederschlag von Chlorsilber. Ein unter denselben Bedingungen gefällter, ebenso gefärbter Niederschlag von Schwefelcadmium, der nach dem Trocknen bei 110° C. 0,2718 Grm. wog, gab nach dem Wegtreiben des Chlorcadmiums im Luftstrom und der darauf folgenden Reduction mit Schwefelwasserstoff einen Gewichtsverlust von 0,0081 Grm., welcher Menge 2,98 Proc. Chlorcadmium entsprachen. Der gewogene Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Silbersolution geprüft, wodurch noch eine geringe Trübung von Chlorsilber entstand.

Meine Versuche, das Cadmium nach diesen Fällungsbedingungen quantitativ zu bestimmen, scheiterten an der Schwierigkeit, diesen Niederschlag zu filtriren und auszuwaschen.

Versuch II. 0,3 Grm. Cadmiumoxyd, gelöst in 10 CC. Salzsäure und mit Wasser verdünnt zu 100 CC., gaben mit Schwefelwasserstoff nach 40—50 Secunden einen anfangs hellgelben, später orangefarbigen Niederschlag, der, bei Weitem mehr compact als der vorige, bald zu Boden sank, leicht filtrirt und ausgewaschen werden konnte. Der Niederschlag enthielt verhältnissmässig sehr viel Chlorcadmium und fand ich in

Schwefelcadmium	Chlorcadmium	
Grm.	Grm.	Proc.
0,2801	0,0120	4,284
0,2795	0,0103	3,685
0,2781	0,0089	3,200

Es sind diese Angaben nicht nur Belege für die Menge, sondern auch für den differirenden Gehalt an Chlorcadmium in dem nach einer Weise gefällten Cadmiumsulfid.

Versuch III. In 100 CC. einer 0,3 Grm. Cadmiumoxyd und 14 CC. Salzsäure enthaltenden Lösung wurde so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis die Flüssigkeit damit gesättigt war. Etwa nach 1—1½ Minuten begann die Ausscheidung von anfangs hellgelbem, später röthlichem Cadmiumsulfid. Die Fällung war vollständig. —

14 Proc. Salzsäure von dem spec. Gewicht 1,12 bilden die Grenze für die vollständige Ausscheidung des Cadmiums als Schwefelcadmium in kalter Lösung.

Schon bei 14,5 Proc. Säure werden Spuren desselben gelöst. — In den folgenden Versuchen, die für die quantitativen Cadmiumbestim-

mungen keinen Werth haben, beschränke ich mich nur auf die kurze Beschreibung des Niederschlags.

Versuch IV. In Lösungen von 0,3 Grm. Cadmiumoxyd in 15 CC. — 18 CC. — und 20 CC. Salzsäure, verdünnt zu 100 CC., erzeugte Schwefelwasserstoff erst nach langem Einleiten röthlich-gelbe bis orangerothe Niederschläge. Dieselben sind dicht zusammengeballt, in Folge dessen sie sich leicht zu Boden zetzen; ihre Mengen nehmen im Verhältniss der steigenden Säuremenge ab.

Versuch V. In 22 Proc. Salzsäure von dem spec. Gew. 1,11 ist das Schwefelcadmium in der Kälte vollständig löslich.

β) Fällung in warmer Lösung. (70° C.)

Versuch I. 0,3 Grm. Cadmiumoxyd wurden in 3 CC. Salzsäure gelöst, die Lösung zu 100 CC. verdünnt, auf 70° C. erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 10 — 15 Secunden entstand ein hellgelber Niederschlag, der aber bald eine orange- und endlich dunkelrothe, mit dem Schwefelantimon ganz identische Farbe zeigte. Derselbe fällt leicht zu Boden und lässt sich sehr gut filtriren und auswaschen.

Die Fällung ist, wie die Untersuchung des Filtrats ergeben hat, eine vollständige.

Die salpetersaure Lösung des so gefällten Schwefelcadmiums gab mit Silbernitratlösung einen Niederschlag von Chlorsilber. Bei der Bestimmung des Gehalts an Chlorcadmium erhielt ich folgende Resultate:

Schwefelcadmium	Chlorcadmium	
Grm.	Grm.	Proc.
0,2783	0,0093	3,342
0,2774	0,0081	2,920
0,2701	0,0089	3,200

Versuch II. In einer 5 Proc. Salzsäure enthaltenden erwärmten Cadmiumlösung (enthaltend 0,3 Grm. Cadmiumoxyd auf 100 CC. Flüssigkeit) erzeugte Schwefelwasserstoff nach 1—1½ Minuten einen dunkelrothen Niederschlag von Schwefelcadmium.

5 Proc. Salzsäure von dem spec. Gew. 1,11 bilden die Grenze für die vollständige Ausscheidung des Cadmiums als Schwefelcadmium in warmer Lösung.

Bei Gegenwart von 5,8—6 Proc. Säure werden schon verhältnissmässig bedeutende Mengen Cadmiumsulfid gelöst.

Versuch III. In 0,3 Cadmiumoxyd, gelöst in 18 CC. Salzsäure, die Lösung erwärmt auf 70° C. und verdünnt zu 100 CC., wurde sehr lange Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach etwa 3—4 Minuten fielen ganz geringe Mengen eines dunkelroth gefärbten Niederschlags aus. Beim Erkalten setzte sich Schwefelcadmium in Form eines ganz krystallinisch scheinenden, intensiv roth gefärbten Niederschlags ab, der jedoch unter dem Mikroskop betrachtet nichts als ein Aggregat kleiner Kügelchen war.

Versuch IV. In 19 Proc. Salzsäure von dem spec. Gew. 1,11 ist das Schwefelcadmium in der Wärme vollständig löslich.

Schon früher wurde in dem hiesigen Laboratorium eine Arbeit von R. Grundmann*) über die Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Salzsäure ausgeführt, doch stimmen die von dem genannten Verfasser erhaltenen Resultate durchaus nicht mit den meinen überein. In folgender Tabelle gebe ich die von ihm angestellten Versuche im Vergleiche mit den meinen, an.

	Salzsäure. CC.	Cadmiumoxyd. Grm.	Flüssigkeitsmenge.	Art der Fällung.	Bemerkungen.
Grundmann	1,5	0,2—0,3	100	kalt	Vollständige Fällung mit Schwefelwasserstoff.
Follenius	„	„	„	„	
	„	„	„	warm	
G . . .	8	„	„	kalt	desgl.
F . . .	„	„	„	„	
	„	„	„	warm	
G . . .	7,5	„	„	kalt	Keine Fällung.
F . . .	„	„	„	„	Vollständige Fällung.
	„	„	„	warm	0,002—0,003 CdS in Lösung.
F . . .	22	„	„	kalt	Keine Fällung.
	18,5—19	„	„	warm	desgl.

Grundmann hat also schon keine Cadmiumfällung mehr bei 7,5 Proc. Salzsäure erhalten, bei welchem Gehalt nach meinen Ver-

*) Journal f. prakt. Chem. 72, 241.

suchen in der Kälte noch alles Cadmium gefällt, — in der Wärme nur in sehr geringer Menge gelöst wird. Die Differenzen werden jedoch noch bei Weitem grösser, wenn man in Betracht zieht, dass Grundmann bei seinen Versuchen eine Salzsäure von dem spec. Gewicht 1,10 anwandte, während die meine ein solches von 1,11 hatte, zwischen welchen Zahlen eine Differenz von 4 Proc. H Cl liegt.

Die häufige Wiederholung der beschriebenen Versuche, sowie die Resultate, welche im hiesigen Laboratorium bei Berücksichtigung der von mir festgestellten Löslichkeit des Cadmiumsulfids in Salzsäure erhalten werden, lassen mich mit voller Sicherheit auf die Richtigkeit meiner Versuche schliessen.

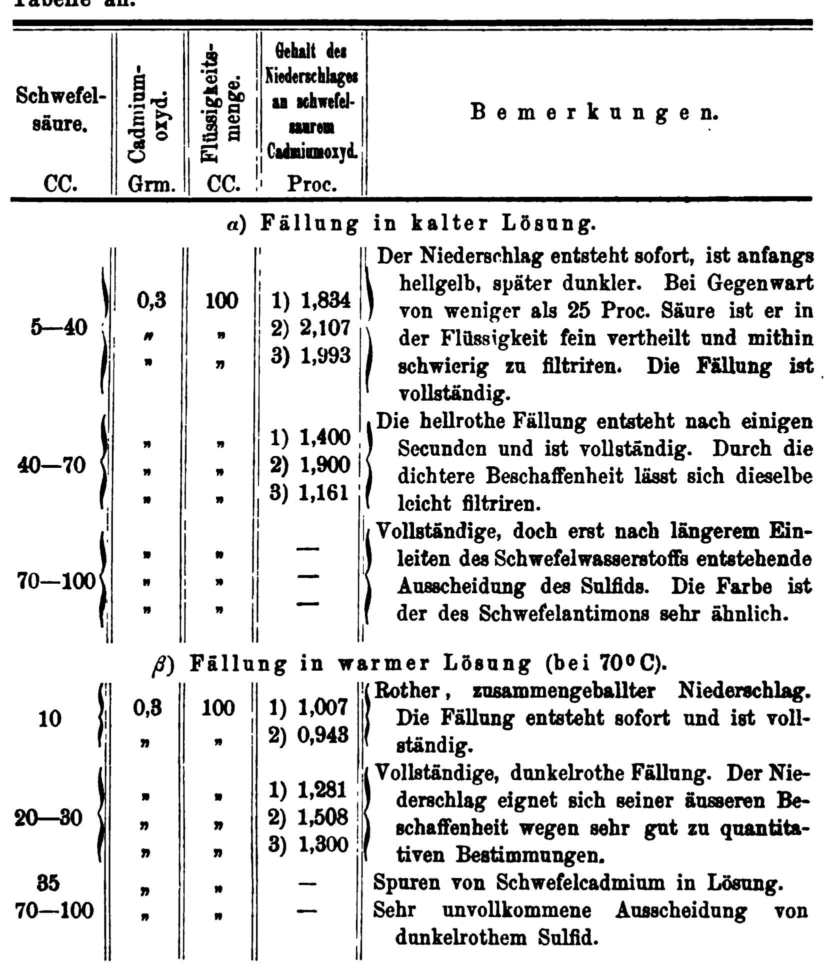
b) Fällung in schwefelsaurer Lösung.

Schon in dem Kapitel A. über die allgemeinen Eigenschaften des Schwefelcadmiums erwähnte ich, dass dasselbe in verdünnter Schwefelsäure bei Weitem schwieriger löslich ist, als in jeder andern Mineralsäure. Es eignet sich mithin diese Säure bei Weitem besser zur Fällung des Cadmiums als Sulfid aus sauren Lösungen, da man mit der Menge derselben lange nicht so vorsichtig zu sein braucht, als mit der Salzsäurequantität. —

So wie nun das aus salzsaurer Lösung ausgeschiedene Sulfid durch Chlorcadmium verunreinigt ist, enthält die in schwefelsaurer Lösung ausgeschiedene Schwefelverbindung stets kleine Mengen von schwefelsaurem Cadmiumoxyd, die sich ebenso wenig wie das Chlorcadmium extrahiren oder auf nassem Weg in Sulfid überführen lassen. Die Quantität des Salzes ist geringer als — unter den entsprechenden Bedingungen — die des Chlorcadmiums, doch ist sie in allen Fällen viel zu gross, um sie bei quantitativen Versuchen unberücksichtigt lassen zu können. Es gelingt jedoch leicht beim Glühen der mit Sulfat verunreinigten, trocknen Verbindung im Schwefelwasserstoffstrom ein reines Sulfid zu erhalten. Da sich hierbei geringe Mengen Schwefel ausscheiden, so muss dieser entweder mit Schwefelkohlenstoff extrahirt oder durch gelindes Erhitzen im Luftstrom weggeglüht werden.

Wägt man die bei 100⁰ C. getrocknete Masse, so entspricht der durch die Reduction im Schwefelwasserstoff entstehende Gewichtsverlust dem Gehalt an schwefelsaurem Cadmiumoxyd, das sich aus der Gleichung 4 O (nämlich $CdO, SO_3 - CdS$): CdO, SO_3 = der Gewichsverlust: x leicht berechnen lässt.

Die zu den Versuchen verwandte Schwefelsäure hatte das spec. Gewicht 1,19, dem 20—21 Proc. SO_3 entsprechen. Da die Versuche in gleicher Weise wie die unter a beschriebenen ausgeführt wurden, so gebe ich die Resultate nur mit kurzen Bemerkungen in folgender Tabelle an.



Schwefelsäure. CC.	Cadmiumoxyd. Grm.	Flüssigkeitsmenge. CC.	Gehalt des Niederschlages an schwefelsaurem Cadmiumoxyd. Proc.	Bemerkungen.
α) Fällung in kalter Lösung.				
5—40	0,3	100	1) 1,834	Der Niederschlag entsteht sofort, ist anfangs hellgelb, später dunkler. Bei Gegenwart von weniger als 25 Proc. Säure ist er in der Flüssigkeit fein vertheilt und mithin schwierig zu filtriren. Die Fällung ist vollständig.
	"	"	2) 2,107	
	"	"	3) 1,993	
40—70	"	"	1) 1,400	Die hellrothe Fällung entsteht nach einigen Secunden und ist vollständig. Durch die dichtere Beschaffenheit lässt sich dieselbe leicht filtriren.
	"	"	2) 1,900	
	"	"	3) 1,161	
70—100	"	"	—	Vollständige, doch erst nach längerem Einleiten des Schwefelwasserstoffs entstehende Ausscheidung des Sulfids. Die Farbe ist der des Schwefelantimons sehr ähnlich.
	"	"	—	
	"	"	—	
β) Fällung in warmer Lösung (bei 70° C).				
10	0,3	100	1) 1,007	Rother, zusammengeballter Niederschlag. Die Fällung entsteht sofort und ist vollständig.
	"	"	2) 0,943	
20—30	"	"	1) 1,281	Vollständige, dunkelrothe Fällung. Der Niederschlag eignet sich seiner äusseren Beschaffenheit wegen sehr gut zu quantitativen Bestimmungen.
	"	"	2) 1,508	
	"	"	3) 1,300	
35	"	"	—	Spuren von Schwefelcadmium in Lösung.
70—100	"	"	—	Sehr unvollkommene Ausscheidung von dunkelrothem Sulfid.

Ueber das Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Glühen des Schwefelcadmiums.

Bevor ich zur Anwendung der im Vorhergehenden ausführlich beschriebenen Versuche über die Eigenschaften des Schwefelcadmiums zu

dessen quantitativen Bestimmungen schreite, glaube ich noch einige Worte über die hierzu erforderlichen Operationen sagen zu müssen.

Das Filtriren ist in den auf Seite 286 beschriebenen Asbestfiltern vorzunehmen und in diesen nur allein möglich. Die Filtration selbst ist am zweckmässigsten mit der von Dahlen*) angegebenen Hebervorrichtung auszuführen, und da das Schwefelcadmium stets vor der Wägung geglüht werden muss, ist besondere Aufmerksamkeit dahin zu richten, jede Spur organischer Substanz entfernt zu halten. Die an den Gefässwänden haftenden Theile des Niederschlags sind meistens nur sehr schwierig davon zu befreien und wird man in derselben Zeit, die zu dieser mechanischen Operation erforderlich sein wird, weit genauer zum Ziel gelangen, wenn man diese geringen Mengen von Sulfid in Schwefelsäure löst und als schwefelsaures Cadmiumoxyd nach Seite 277 bestimmt.

Durch die Anwendung einer Hebervorrichtung ist das Auswaschen der Niederschläge bedeutend erleichtert. War der Niederschlag compact und mithin kein Durchgehen durch's Filter zu befürchten. so wasche man sofort mit kochendem Wasser aus. Feinere Niederschläge, die erst nach wiederholtem Zurückgiessen des Filtrats vollständig zu sammeln waren, müssen mit angesäuertem Wasser (1—2 Proc. Schwefelsäure enthaltend) ausgelaugt werden, da dieselben von Neuem wieder theilweise durch die Filterporen gehen, sobald reines Wasser an die Stelle der am Niederschlag haftenden Säure oder Salzlösungen tritt. Sobald jedoch die Niederschläge fest auf dem Asbest anliegen, was durch wiederholt starkes Saugen mittelst der Saugpumpe möglich ist, muss das Auswaschen mit reinem, heissem Wasser vorgenommen werden.

Zum Trocknen des Schwefelcadmiumniederschlags verschliesse man den weiteren Theil der Asbeströhre mit einem durchbohrten Korkstopfen, führe in diesen eine Glasröhre und bringe das Ganze so in ein Luftbad, dass das Ende der Glasröhre sowie die enge Asbeströhre mit einem Gasometer resp. Aspirator und den nöthigen Reinigungsapparaten verbunden werden kann. Man erhitze nun langsam steigend auf 100 bis 110° C. unter Durchleiten eines ziemlich starken Luftstroms von dem weiten zum engen Theil des Filters. Die Feuchtigkeit wird auf diese Weise rasch und vollständig entfernt. Das noch warme Filter wird — von Stopfen und Glasröhre befreit — in dem auf Seite 286 beschriebenen Exsiccator vollständig erkalten lassen und sodann gewogen.

Zum Glühen bringe man wieder Stopfen und Glasröhre in das

*) Diese Zeitschrift 11, 184.

ganhyperoxyd gefüllte Röhre und dann erst durch eine gemessene Menge der Normalferrocyankaliumlösung zu leiten. Durch Titriren mit Chamäleonlösung soll dann beim ersten Versuche die Menge von Ferridcyankalium ermittelt werden, welche durch Ozon, Chlor etc., — beim zweiten Versuche die Quantität Ferridcyankalium, welche durch dieselben Körper ohne das Ozon gebildet worden ist. Die Menge des Ozon's liesse sich dann aus der Differenz berechnen. — Der Vorschlag des Verfassers bedarf jedenfalls noch sehr eingehender Prüfung.

Ueber die Spectra des Schwefels, Selens und Tellurs hat A. Ditte*) vergleichende Untersuchungen angestellt. Er liess einen Inductionsfunken durch die Dämpfe der Chlorverbindungen der genannten drei Elemente schlagen und verglich die erhaltenen Spectra nach Elimination der ihnen gemeinsamen dem Chlor angehörenden Linien. Es ergaben sich folgende Resultate:

1. Das Spectrum des Schwefels erstreckt sich vom Theilstrich 22 bis zu 120 der Mikrometerscala;**) es weist zwei Lichtmaxima auf, in dem einen findet sich eine Doppellinie im Gelb rechts von D bei 34 und 35, das zweite intensivere ist ausgezeichnet durch einen Streifen im Blau nahe bei F zwischen 58 und 59.

2. Das Spectrum des Selens beginnt bei 19 und endigt bei 125; man bemerkt in demselben namentlich zwei gelbgrüne Linien bei 40 und 41 sowie zwei stärkere blaue bei G auf 67 und 68.

3. Das Spectrum des Tellurs beginnt bei 18 im Orangeroth und erstreckt sich bis ins Ultraviolett bei 146, es lassen sich in demselben zwei Lichtmaxima constatiren, das eine derselben wird durch zwei indigblaue bei 74 und 75 rechts von G liegende Streifen charakterisirt, das andere durch zwei dunkelviolette jenseits H bei 104 und 105 liegende.

Vergleicht man die drei Spectren mit einander, so erkennt man:

a) Dass sich die Spectren mehr und mehr ausdehnen wenn man vom Schwefel zum Tellur übergeht. Es vermehren sich namentlich die ultravioletten Strahlen je mehr der Körper sich den Metallen nähert (die Grenze der sichtbaren Strahlen liegt beim Schwefel bei 120, beim Selen

*) Compt. rend. 73, 622.

**) Die Mikrometerscala war die eines Steinheil'schen Spectroskopes, es lagen bei ihm die Fraunhofer'schen Linien an folgenden Stellen: A bei 0,5; B bei 11; C bei 14; D bei 30; E bei 45; F bei 55; G bei 71; H bei 82; L bei 85; M bei 90; P bei 102; Q bei 105; R bei 111.

bei 125 und beim Tellur bei 146), während auf der Seite der weniger brechbaren Strahlen die Anfangspunkte der drei Spectren näher aneinander liegen.

b) Dass alle drei Spectren zwei Lichtmaxima zeigen, von denen eines stärker ist als das andere und die beide von zwei durch einen dunklen Strich getrennten Linien oder Streifen gebildet werden.

c) Dass beim Uebergang vom Schwefel nach dem Tellur diese Lichtmaxima gegen das Violett hin vorrücken.

Die Spectra des Selens und Tellurs hat ferner G. Salet*) genauer studirt und zwar sowohl die elektrischen Spectra als auch die Verbrennungsspectra. Bezüglich der Einzelheiten müssen wir auf die Originalabhandlungen verweisen.

Ueber die Spectra des Zinns, Phosphors und der Siliciumverbindungen hat G. Salet **) Mittheilungen gemacht.

Er beschreibt die Spectra, welche er beobachtete, als er Chlor- und Bromzinn, Phosphor und die Haloidverbindungen des Siliciums in die Wasserstoffflamme brachte. Bezüglich der Einzelheiten müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen und erwähnen nur, dass der Verfasser beim Phosphor ausser den von Christofle und Beilstein ***) angegebenen Linien noch eine sehr charakteristische im Orange und eine Anzahl schwacher Linien beobachtet hat.

Ueber die Anwendbarkeit der Ammoniakbestimmungsmethode mit gebrannter Magnesia bei Gegenwart von löslichen Phosphaten hat Max Märcker in dieser Zeitschrift **10**, 277 eine Originalabhandlung veröffentlicht. H. Schiff †) weist darauf hin, dass die dort von Märcker gemachten Angaben eine indirecte Bestätigung finden durch die kürzlich von Pavesi und Rotondi mitgetheilte Beobachtung, dass gefälltes Magnesiumphosphat das Ammoniak aus seinen Lösungen nur sehr unvollständig und geglühtes dasselbe kaum aufnimmt.

Beiträge zur Kenntniss des Titans hat C. Rammelsberg ††) geliefert. Durch eine Untersuchung Rud. Webers, über welche in dieser

*) Compt. rend. **78**, 742 und Zeitschr. f. Chem. **14**, 465.

) Compt. rend. **78, 862 u. 1056 und Zeitschr. f. Chemie **14**, 478.

***) Vergl. diese Zeitschrift **3**, 147.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin **7**, 818.

††) Berl. Monatsber. 1874 p. 490 und Chem. Centralbl. [3. F.] **5**, 696.

Zeitschrift 3,367 berichtet worden ist, wurde dargethan, dass von der Titansäure zwei isomere Modificationen existiren, welche denen der Zinnsäure auserordentlich ähnlich sind. Rammelsberg hat über diesen Gegenstand folgende Erfahrungen gemacht:

A. Bringt man ein offenes Gefäss mit Titanchlorid über ein solches mit Wasser und lässt das Ganze einige Tage unter einer Glocke stehen, so ist jenes in eine feste krystallinische Masse verwandelt, welche sich in Wasser ohne Erwärmung zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit auflöst.

B. Tropft man Titanchlorid in Wasser, so entsteht unter Erwärmung gleichfalls eine schwach opalisirende Flüssigkeit.

Diese beiden Auflösungen verhalten sich nicht ganz gleich. Beim Erhitzen und Kochen wird die erste nur unbedeutend getrübt, aus der zweiten scheidet sich ein wenig Titansäure ab, welche sich fest an die Gefässwände ansetzt. Darin jedoch stimmen sie überein, dass Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure sie nicht fällen. Prüft man sie aber nach längerer Zeit (nach einigen Wochen), so entsteht schon beim Erhitzen und noch mehr beim Kochen ein starker Niederschlag, der sich jedoch nicht abfiltriren lässt, da er vollständig durch das Filtrum geht.

Die frischbereitete und kurze Zeit gekochte schwach trübe Auflösung, welche durch allmähliche Wasseranziehung aus Titanchlorid entsteht (A), gibt mit Schwefelsäure erst nach längerem Stehen eine schwache Trübung, mit Oxalsäure jedoch einen starken Niederschlag. Die frische und gekochte Auflösung des Chlorids in Wasser (B) gibt mit Chlorwasserstoffsäure einen Niederschlag, der sich anfangs wieder auflöst, bei grösserem Zusatze von Säure bleibend wird und auch bei einem Ueberschusse ungelöst bleibt. Ebenso gibt sie mit Schwefelsäure eine starke Fällung, welche im Ueberschusse der Säure nicht verschwindet. Dagegen ist der durch Oxalsäure entstandene Niederschlag in einem Ueberschusse derselben klar löslich.

C. Löst man die aus der Auflösung von Titansäure in saurem schwefelsaurem Kali durch Ammoniak gefällte und kalt gewaschene Titansäure in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure auf, so erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Kochen sogleich gefällt wird, mit Schwefelsäure einen im Ueberschusse derselben löslichen Niederschlag gibt, der, wenn die Flüssigkeit etwas mehr Chlorwasserstoffsäure enthält, erst beim Verdünnen und nur in Form einer starken Trübung entsteht, und welche

endlich mit Oxalsäure einen im Ueberschusse derselben leicht löslichen Niederschlag bildet.

Der Verfasser nennt die in der Auflösung des Titanchlorids enthaltene Titansäure (A und B) a-Titansäure; sie wird von den drei Säuren nicht gefällt. Mit b-Titansäure dagegen bezeichnet er diejenige, welche aus der schwefelsauren Lösung (C) erhalten und von Schwefelsäure und Oxalsäure gefällt wird.

Es wurde gesagt, dass die Auflösung der a-Titansäure nach längerer Zeit die Eigenschaft erlangt, beim Erhitzen stark gefällt zu werden. Allein sie gibt nun auch mit Schwefelsäure und Oxalsäure Niederschläge, woraus man schliessen darf, dass sie sich, wenigstens theilweise, in b-Titansäure verwandelt hat. Fällt man eine solche Auflösung durch Ammoniak und löst den kalt gewaschenen Niederschlag in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure, so sind die Reactionen die nämlichen.

Sehr eigenthümlich ist die Beobachtung Rammelsberg's, dass die Auflösung von a-Titansäure, welche gekocht worden und durch ihre Fällbarkeit durch Säuren beweist, dass sie auch hierbei in b-Titansäure verwandelt ist, mit Schwefelsäure einen Niederschlag gibt, welcher im Uebermaasse der Säure unlöslich ist, während derjenige, welcher in der längere Zeit aufbewahrten Auflösung entsteht, gleich dem, welchen die Auflösung von b-Titansäure liefert, sich im Ueberschusse von Schwefelsäure wieder auflöst. Weber fand nämlich, dass auch der erste der erwähnten Niederschläge sich in Schwefelsäure auflöse; der Verfasser vermuthet deshalb, dass bei seinen Versuchen irgend ein Nebenumstand das Resultat modificirt habe. Schwefelsaures Kali fällt die Auflösung von a-Titansäure (wenigstens die durch Eintröpfeln von Titanchlorid in Wasser entstehende Auflösung) ebenso wie die von b-Titansäure, letztere jedoch stärker.

Es steht also thatsächlich fest, dass die Auflösungen von Titanchlorid durch Aufbewahren oder durch Kochen diejenigen Eigenschaften erlangen, welche die Titansäure besitzt, die aus schwefelsaurer Lösung durch Ammoniak gefällt und in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst ist.

Glüht man Titansäure im Silbertiegel mit Aetzkali und behandelt die Masse mit warmem Wasser, so bleibt viel saures titansaures Kali zurück. Aber auch die alkalische Flüssigkeit enthält Titansäure; sie wird von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxalsäure stark gefällt. Die Niederschläge sind in einem Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löslich. — Das Unlösliche löst sich in der Kälte

in Chlorwasserstoffsäure auf; diese Auflösung wird gleichfalls von jenen Säuren gefällt, allein die Niederschläge der drei ersten sind in überschüssiger Säure unlöslich. Durch Kochen wird die concentrirte Auflösung schnell und stark, die verdünnte schwächer gefällt.

Hieraus folgt, dass das durch Glühen entstandene titansaure Kali ein Salz von b-Titansäure ist.

Von Salpeter wird Titansäure beim Schmelzen nicht angegriffen.

Es ist nicht ohne Interesse, das Verhalten von Zinnsäure und Titansäure vergleichend zu überblicken; der Verfasser hat deshalb folgende Tabelle zusammengestellt:

I. Krystallisirtes oder geglühtes Anhydrid von

	Zinnsäure.	Titansäure.
Schwefelsäure:	Fast unlöslich.	Löslich.
Saures schwefels. Kali:	Unlöslich.	Löslich.
Aetzkali:	Löliches a-zinnsaures Kali.	Löliches und unlösliches b-titansaures Kali.
Kohlensaure Alkalien beim Glühen:	In Wasser theilweise löslich; die Auflösung enthält a-Zinnsäure; sie trübt sich an der Luft unter vollständiger Abscheidung der Säure.	Wasser lässt saures titansaures Alkali ungelöst, welches in Säuren auflöslich ist.
Chlorammonium beim Erhitzen:	Die Zinnsäure wird als Chorid verflüchtigt.	Die Titansäure wird nicht verändert.
Cyankalium:	Reduction.	Keine Veränderung.
Vor dem Löthrohre:	Farblose Gläser, eventuell Reduction zu Zinn.	Gefärbte Gläser, event. Reduction zu Oxyd.

II. Verhalten der in der wässerigen Auflösung der Choride etc. enthaltenen Säure.

	a-Zinnsäure.	a-Titansäure.
Kochen:	Die verdünnte Auflösung wird vollständig gefällt.	Sie wird erst nach einiger Zeit theilweise gefällt.
Salzsäure:	Keine Fällung.	Keine Fällung.
Schwefelsäure:	Keine Fällung ausser in sehr verdünnter Auflösung.	Keine Fällung.
Schwefelsaures Kali:	Keine Fällung.	Niederschlag.
Oxalsäure:	Keine Fällung.	Keine Fällung.

Beide stimmen darin überein, dass ihre Auflösung in Säuren durch Kochen gefällt wird.

III. Zinnsäure, aus Zinn und Salpetersäure, in Chlorwasserstoffsäure und Wasser gelöst. Titansäure, aus schwefelsaurer Auflösung durch Ammoniak gefällt und in Chlorwasserstoffsäure gelöst.

	b-Zinnsäure.	b-Titansäure.
Kochen:	Fällung, schneller als a-Zinnsäure.	Fällung.
Salzsäure:	Niederschlag (wenn die Auflösung nicht viel freie Säure enthielt) in Wasser löslich.	Niederschlag.
Schwefelsäure:	Fällung.	Fällung, im Ueberschusse der Säure löslich.
Oxalsäure:	—	Niederschlag, im Ueberschusse leicht löslich.

Die Verwandlung von a-Zinnsäure und von a-Titansäure in die b-Modification erfolgt in der Chlorwasserstoffauflösung mit der Zeit, schneller durch Kochen. Die Verwandlung von b-Zinnsäure (und vom Anhydrid) in a-Zinnsäure erfolgt durch Glühen mit Aetzkali oder Salpeter. Dagegen wird b-Titansäure durch Aetzkali nicht in andere Modificationen verwandelt und von Salpeter nicht angegriffen.

Beide Modificationen der Zinnsäure werden von Schwefelwasserstoff gefällt, die der Titansäure nicht; jene werden von Zink zu Metall, diese zu einem niederen Oxyd reducirt.

Bezüglich des Verhaltens von Titan zu Chlorwasserstoffsäure gibt Wöhler*) an, dass sich dasselbe in der Säure farblos auflöse und dass Ammoniak in dieser Lösung einen schwarzen Niederschlag erzeuge. Wöhler schliesst hieraus auf ein Oxydul TiO. Nach R. Weber**) ist die Auflösung violett.

Auch der Verfasser hat, wenn Titan in einer Atmosphäre von Wasserstoff in der Säure gelöst wurde, stets eine violette Lösung erhalten. Der Oxydationsgrad derselben wurde durch übermangansaures Kali bestimmt, es musste aber auf die dem Titan beigemengte kleine Menge Kalium-Titanfluorids Rücksicht genommen werden. Zwei Versuche ergaben, dass das in der violetten Auflösung befindliche Oxyd auf 48 Theile

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 73, 34.
**) A. a. O.

Titan *) 23,0 und 24,8 Theile Sauerstoff enthält, also Sesquioxyd, Ti_2O_3, ist.

Auch über die Reduction von Titansäurelösungen (und zwar Lösungen von a-Titansäure und b-Titansäure) durch Zink hat Rammelsberg Versuche angestellt. Die Reduction wurde theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils in der Wärme vorgenommen und auch hier resultirte immer eine violette Flüssigkeit, welche der Chamäleonprobe unterworfen wurde, nachdem der Titangehalt einer bestimmten Menge der ursprünglichen Auflösung durch einen besonderen Versuch festgestellt war. Fünf Bestimmungen ergaben für das in der violetten Auflösung enthaltene Oxyd gegen 48 Theile Titan:

26,7 — 27,1 — 27,6 — 26,0 — 27,4 Sauerstoff, im Mittel 26,96.

Nimmt man 26,66 an, so wäre das durch Reduction der Titansäure entstehende Oxyd

$$Ti_3O_5 = \begin{cases} 2\,TiO_2 \\ TiO \end{cases} = \begin{cases} TiO_2 \\ Ti_2O_3 \end{cases}.$$

Da hier die Reduction nicht bis zum Sesquioxyd, mit 24 Sauerstoff, fortzuschreiten scheint, so unterwarf der Verfasser das krystallisirte Kalium-Titanfluorid ähnlichen Versuchen. Dieses sehr ausgezeichnete Salz, welches Berzelius zuerst untersucht hat**) und dessen Isomorphie mit den analogen Silicium-, Zirkonium- und Zinnsalzen Marignac nachwies, gehört zu den wenigen krystallisirten löslichen Titanverbindungen. Es enthält 1 Aequivalent Wasser, welches beim Erwärmen entweicht. Sein Gehalt an Titan ist = 18,60 resp. 19,36 Procent. Es wurde in Wasser aufgelöst und diese Lösung mit Salzsäure und Zink theils in der Kälte behandelt, theils erwärmt, selbst gekocht. Dadurch färbt sich die Flüssigkeit grün. Durch übermangansaures Kali wurde sodann der verlorene Sauerstoff restituirt. Zuvor war der Gehalt an Titan durch Analyse ermittelt und für eine Reihe von Proben = 19,07, für eine zweite = 18,51 Procent gefunden worden.

Danach enthält das in der grünen Auflösung befindliche Oxyd auf 48 Titan an Sauerstoff:

25,93 — 25,77 — 26,30 — 26,23 — 26,61 — 25,33 — 25,62 — 25,10 — 25,04 — 24,58 im Mittel 25,57 Procent.

*) Der Verfasser nimmt das Aequivalent des Titans zu 24 an, entsprechend der Bestimmung von H. Rose, welcher 24,13 fand. Pierre fand das Aequivalent des Titans zu 25 und Demoly zu 28,4. Vergl. Handwörterbuch 2. Aufl. Bd. 2. pag. 505.

**) Poggendorff's Annal. 4, 1.

Da diese Zahlen sich dem Werthe von 24 noch mehr nähern als die vorigen und es offenbar nicht zu vermeiden ist, dass die Titanlösung durch Berührung mit der Luft sich zu oxydiren beginnt, so glaubt der Verfasser, dass alle diese Reductionsversuche auf 48 Ti und 24 Sauerstoff, d. h. das Sesquioxyd $Ti_2 O_3$ führen, welches, wie wir sahen in der violetten Auflösung des Titans enthalten ist.

Diese letztere liefert mit Ammoniak einen blauschwarzen Niederschlag, welcher aber sofort unter starker Entwickelung von Wasserstoff weiss wird.

Wenn man zur Bestimmung der relativen Mengen von Titansäure und Tantalsäure oder von jener und Zirkonsäure sich der Reductionsmethode bedient, so wird man, wie aus dem Angeführten folgt, jedenfalls zu wenig Titan erhalten, falls man aus dem Sauerstoff $Ti_2 O_3$, d. h. für 1 Theil jenes 6 Theile Titan = 10 Titansäure berechnet. Hat man beide Elemente in Form von Kaliumdoppelfluoriden vor sich, so kommt man der Wahrheit viel näher, wenn man für jeden Theil Sauerstoff 7,5 Titan = 12,5 Titansäure in Rechnung bringt.

Ueber die Löslichkeit einiger Silbersalze in Lösungen von citronensaurem Natron hat Carey Lea*) Versuche angestellt; er studirte namentlich das Verhalten von citronensaurem, oxalsaurem, weinsteinsaurem und chromsaurem Silberoxyd in dieser Richtung und theilt mit, dass die genannten Silbersalze in Lösungen von citronensaurem Natron weit weniger löslich seien, als John Spiller**) angibt, ohne jedoch selbst genaue Bestimmungen der Löslichkeit anzuführen. Bezüglich der Einzelheiten müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Ueber die Schwefelverbindungen des Goldes haben v. Schrötter und Priwoznik***) Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass es mit den bisher angewandten Mitteln und Verfahren nicht möglich ist, durch Fällen von Goldlösungen mit Schwefelwasserstoff, dieselben mögen sauer oder neutral, kalt oder heiss, verdünnt oder concentrirt sein, nach Belieben bestimmte Verbindungen zu erhalten.

Es entstehen fast immer Niederschläge, die Gemenge von Gold oder Schwefel mit Schwefelgold sind. Auch durch Auflösen des gefällten

*) Am. Journ. of science and arts [3 ser.] **7**, 376.

) Quarterl. Journ. of the Chem. Soc. 1857. **10, 110.

***) Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissenschaften in Wien 1874 p. 165.

Schwefelgoldes in einem Schwefelalkalimetall gelingt es nicht, eine bestimmte Verbindung beider Körper zu erhalten, weil sich bei der Zersetzung der so bereiteten Lösung durch eine Säure dem Niederschlage Schwefel beimengt, der sich ohne Zersetzung des Schwefelgoldes nicht entfernen lässt.

Hieraus erklären sich die Widersprüche in den Angaben von Berzelius, Oberkampf, Levol u. A. über diesen Gegenstand.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zum Nachweis von Veratrin und Morphin. Gelegentlich der Prüfung der Schneider'schen*) Reactionen einiger Alkaloide mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Zucker, gelangte H. Weppen**) für das Veratrin zur folgenden, ausgezeichneten Reaction: Vermischt man geringe Mengen Veratrin mit der doppelten bis vierfachen Menge Rohrzucker, setzt darauf einige Tropfen conc. Schwefelsäure hinzu und verreibt damit das Gemisch innig, so bemerkt man anfangs keine nennenswerthe Farbenveränderung der Probe, sie wird nur hellgelb gefärbt, die Rothfärbung aber ist völlig aufgehoben. Nach einer Weile jedoch wird die Mischung dunkelgrün und dies Grün geht alsbald in ein prächtig tiefes Blau über. Am besten gelingt die Reaction, wenn man die in einem Uhrglase befindliche Probe gelinde umschwenkt, so dass die Flüssigkeit die Wandung des Glases in möglichst dünner Schicht überzieht. Man wird alsbald sehen, wie sich der äusserste Rand der Probe schön grasgrün färbt. Während dieses Grünwerden sich nach innen zu allmählich fortsetzt, wird nun erst der äusserste Rand blau und in demselben Maasse als das Grün nach innen fortschreitet, schreitet auch das Blau vor. — Verwendet man einige Zehntel Milligramm (ein ganzes Milligramm ist überreichlich) so bleibt das Blau — in dünnen Schichten himmelblau, in dickeren tief berlinerblau — etwa 2 Stunden

*) Diese Zeitschrift 12, 218.

**) Archiv d. Pharm. 205, 112.

hindurch ganz constant, wird sodann dunkler indigblau, nimmt darauf einen Stich ins Röthliche an und verändert sich schliesslich nach Verlauf mehrerer Stunden in schmutzig braun.

Die Reaction beruht, ebenso wie die Veratrinreaction mit Schwefelsäure, auf Wasseranziehung aus der umgebenden Luft. Haucht man daher auf die dünn ausgebreitete Mischung, so tritt die Grünfärbung sofort ein, und fügt man der Probe ein Tröpfchen Wasser hinzu, so wird dieselbe sofort intensiv blau, das Grün gelangt dann nicht zur Wahrnehmung. Anstatt des Wassers kann man auch ein Tröpfchen Bromwasser zur Anwendung bringen. In diesem Falle wartet man am besten, bis die Grünfärbung durch Wasseranziehung aus der Luft intensiv geworden ist. Das Blau tritt dann aber sogleich dunkel indigblau auf und wenn etwas zu viel Bromwasser zugefügt war, verändert sich die Probe sofort in ein schmutziges Rothblau, welches allmählich ebenfalls in Braun übergeht.

Ueber die bekannte Schneider'sche Morphinreaction bemerkt Weppen: Bringt man eine Zuckermischung, welche 0,001 Gramm Morphin enthält, in conc. Schwefelsäure, so ist die Farbe der eintretenden Reaction weinroth, sie hält sich mindestens eine Stunde lang unverändert. Bei einer Mischung mit $^1/_{10}$ Mgrm. Morphin ist die Farbe noch deutlich rosenroth, bei einer solchen mit $^1/_{100}$ Mgrm. konnte W. sie kaum noch wahrnehmen. Auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser trat die Reaction aber dann ebenso stark ein, als wie bei einer Probe, welche $^1/_{10}$ Mgrm. Morphin enthielt. Weppen empfiehlt daher den Zusatz von ein bis höchstens drei Tröpfchen Bromwasser zum Nachweis des Morphins im Verein mit Zucker und Schwefelsäure namentlich da, wo es sich um den Nachweis sehr geringer Mengen handelt.

Verwendet man einige Milligrm. Morphin zu der Reaction, so ist das auftretende Roth dem der Schwefelsäure-Veratrinreaction sehr ähnlich. Allein zu einer Verwechslung liegt kein Anlass vor, denn die Veratrinreaction wird, wie oben angegeben, durch Zucker aufgehoben, während dieselbe beim Morphin ja wesentlich ist. Ein anderer Umstand findet ferner noch statt: Setzt man der Veratrin — wie der Morphinprobe — Wasser zu, so verschwindet das Roth zwar in beiden Fällen, beim Veratrin kann es aber wieder hervorgerufen werden, wenn man conc. Schwefelsäure in dünnem Strahle so zufliessen lässt, dass starke Erwärmung eintritt und dann sogleich mit Hülfe eines Glasstäbchens kräftig umrührt. Bei der Morphinreaction ist dies nicht der Fall, ist sie durch Zusatz von Wasser aufgehoben, so tritt sie durch conc. Schwefelsäure nicht wieder ein

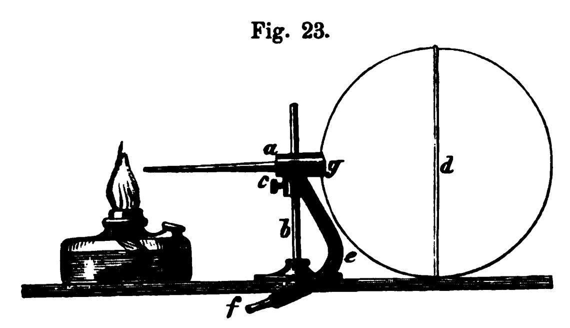
z. B. bei Magnesium die nahe an L (λ = 0,00370) gelegene Linie beobachtet und bei Cadmium eine Linie bei N (wahrscheinlich die neunte Linie des directen Spectrums von Mascart, λ = 0,00361) allein die Intensität war gering und es wäre nicht möglich gewesen, genaue Winkelmessungen auszuführen. Der Verfasser glaubt jedoch, dass man bei ausgedehnteren Versuchen zu besseren Resultaten gelangen wird.

Gewichte von Bergkrystall. In der Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von R. Fresenius*) ist bezüglich des Materiales für chemische Gewichte angegeben, dass Bergkrystall das geeignetste sein würde, wenn nicht die Kostspieligkeit und die unbequeme Form der Stücke die Anwendung desselben verhinderten. H. Stern in Oberstein hat sich nun bemüht, die genannten Uebelstände nach Möglichkeit zu beseitigen, namentlich die Gewichtsstücke aus Bergkrystall in derselben Form herzustellen, welche die üblichen vergoldeten Messinggewichte haben und es ist ihm dies vollständig gelungen. Er fertigt Gewichtssätze an, in welchen die Gewichte bis zu 1 Grm. (incl.) abwärts aus Bergkrystall bestehen und die erwähnte Form haben, während die kleineren Gewichte, ebenso wie bei den sonst üblichen Gewichtssätzen, aus Platin hergestellt sind.

Diese Stern'schen Gewichtssätze zeichnen sich durch eine vorzügliche Arbeit und verhältnissmässig billigen Preis aus.

Eine Modification des Löthrohres, welche den Zweck hat das Arbeiten mit demselben und namentlich die Hervorbringung eines constanten Luftstromes dem Ungeübten zu erleichtern, hat Josef Rabs**) empfohlen. Die Anordnung des Apparates ergibt sich aus Fig. 23.

Fig. 23.



Eine gewöhnliche Löthrohrspitze a kann an dem Stativ b mittelst der Klemmschraube c je nach der Höhe der Lampe beliebig festgestellt werden. Statt des Blasrohres ist ein an dem Gummischlauche e angesetztes

*) 6. Auflage p. 19. 1. Auflage p. 18.

**) Dingler's polyt. Journ. 213, 203.

Ueber Maltose. Zur Darstellung reiner Maltose schlug E. Schulze*) folgendes Verfahren ein: Mit einer Lösung der aus einem wässerigen Malzauszug mit Weingeist ausgefällten Diastase wurde Stärkekleister bei einer Temperatur von circa 60° C. verzuckert. Die zuckerhaltige Lösung wurde auf ein geringes Volum verdunstet und mit Weingeist versetzt, wodurch eine Ausscheidung von Dextrin entstand. Die davon abgegossene Lösung wurde zum Syrup verdunstet und letzterer mit starkem Weingeist ausgekocht. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung von dem ungelösten abgegossen und über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Die gelöste Substanz schied sich an den Wandungen und am Boden des Gefässes anfangs in der Regel als Syrup aus; in demselben zeigten sich aber bald kleine Krystalle und bei längerem Verweilen unter der Mutterlauge verwandelte sich die syrupartige Substanz vollständig in eine weisse Krystallmasse. — Löst man dieselbe in Wasser, verdunstet zum dünnen Syrup und lässt letzteren längere Zeit an einem kühlen Orte stehen, so beginnt er zu krystallisiren und verwandelt sich schliesslich in einen Brei feiner weisser Krystalle. Dieselben wurden auf ein Filter gebracht, mit etwas verdünntem Weingeist gewaschen, abgepresst und an der Luft getrocknet. Sie bilden dann eine vollkommen weisse, harte, aus sehr feinen Krystallen bestehende Masse. 100 Th. Maltose besitzen das gleiche Reductionsvermögen gegen Kupferoxyd wie 66 — 67 Th. Traubenzucker.

Die Analyse der lufttrocknen Maltose führte zu der Formel $C_{12} H_{22} O_{11} + H_2O$.

Die spec. Drehkraft der wasserfreien Substanz wurde = 149,5 gefunden.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren geht die Maltose in Traubenzucker über.

Ueber den Nachweis von Aloë und ähnlichen Bitterstoffen. Zur Auffindung von Aloë etc. in Medicamenten, Liqueur, Essenz etc. empfiehlt O. Bach**) das folgende Verfahren: Man extrahirt die zur Trockne eingedampfte Flüssigkeit mit Alkohol, welcher sämmtliche Stoffe aufnehmen wird. Die erhaltene Lösung verdunstet man unter Zusatz von Sand auf dem Wasserbade zur Trockne. Der erhaltene trockene Rückstand wird dann, nachdem er gepulvert, mit kaltem Wasser behandelt. Hierbei gehen die wirksamen Bestandtheile von Aloë, Coloquinten, Wermuth und

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 7, 1047.

**) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] 9, 188.

Enzian in Lösung. Wird vom Wasser nichts mehr aufgenommen, so engt man die erhaltene mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein und versetzt in der Kälte mit einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul im Ueberschuss: Coloquinten und Wermuth fallen sofort als voluminöse Niederschläge aus. Man filtrirt dieselben schnell ab, wäscht aus und löst den Niederschlag in verdünnter Salpetersäure. Bei Gegenwart von Coloquinten bleiben in der gelbgefärbten Flüssigkeit unlösliche Flocken. Ist dagegen gleichzeitig Wermuth zugegen, so erscheint die Lösung braun und die Flocken sind nicht gut wahrzunehmen. Man behandelt deshalb die saure Lösung mit überschüssigem Ammon, welches das Quecksilber fällt, dagegen Coloquinten und Wermuth löst. Man filtrirt und erhält bei Gegenwart von Coloquinten ein schön gelbes, bei Gegenwart von Wermuth oder beiden zusammen ein braunes Filtrat. Man dampft dasselbe zur Trockne ein und behandelt es noch warm auf dem Wasserbade mit Essigsäure. In Lösung geht Wermuth, während Coloquinten unlöslich zurückbleiben. Letztere geben nun mit conc. Schwefelsäure eine hochrothe, mit Fröhde'schem Reagens eine kirschrothe Lösung. Die essigsaure Lösung gibt zur Trockne verdunstet einen gelbbraunen Rückstand, welcher sich in conc. Schwefelsäure zu einer braungelben Flüssigkeit löst und mit Fröhde'schem Reagens eine anfangs braune, beim Rühren grüne und endlich violett werdende Lösung gibt. — In der vom Quecksilberniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit kann Aloë und Enzian enthalten sein. Zum Nachweis wird mit Ammon das Quecksilber ausgefällt und die Flüssigkeit mit einer conc. wässerigen Lösung von essigsaurem Baryt versetzt. Entsteht ein Niederschlag, so ist Enzian zugegen; erscheint dagegen die Flüssigkeit orangeroth gefärbt, so deutet dies auf Gegenwart von Aloë. Man verdunstet die Lösung zur Trockne, zieht mit Alkohol aus, verdunstet und behandelt den Rückstand mit Salpetersäure in der Wärme. Die erhaltene gelbrothe Lösung wird zur Trockne verdampft und gibt in wenig Wasser gelöst, auf Zusatz von Kali und Traubenzucker eine blutrothe Lösung bei Gegenwart von Aloë. Den auf Zusatz von essigsaurem Baryt erhaltenen Niederschlag, welcher Enzian enthält, extrahirt man gleichfalls mit Alkohol, verdunstet und behandelt entweder mit conc. Salpetersäure oder Schwefelsäure, in der er sich gelb, oder mit Kalilauge, in der er sich schön goldgelb löst. —

Der beim Behandeln der ursprünglichen Substanz mit Wasser erhaltene Rückstand kann die harzigen Bestandtheile des Lärchenschwammes, des Scammoniums, sowie der Jalappe enthalten. Zur Trennung behandelt

man den Rückstand mit Aether. In Lösung gehen Lärchenschwamm und Scammonium. Man verdampft zur Trockne und behandelt mit wässeriger Sodalösung in der Wärme. Wenn Scammonium vorhanden ist, so bleibt ein Rückstand, welcher in Salpetersäure zu einer gelben Masse aufquillt, in conc. Schwefelsäure aber sich orangefarben löst und beim Stehen eine blutrothe Farbe annimmt. In der Sodalösung kann der harzige Bestandtheil des Lärchenschwamms gelöst sein. Durch Versetzen mit einer Säure fällt man das etwa gelöste Harz wieder aus und prüft mit Salpetersäure, in der es unlöslich ist, während es sich in conc. Schwefelsäure orangefarben löst. — Schliesslich verbleibt als in Aether und Wasser unlöslicher Rückstand Jalappenharz, welches daran erkannt wird, dass es mit conc. Schwefelsäure eine anfangs braune, nach einiger Zeit sich blutroth färbende Lösung bildet, welche den dem Jalappenharze eigenthümlichen aromatischen Geruch sofort stark zeigt.

Nachweis von Mineralsäuren im Essig. Strohl*) gründet eine Methode zum Nachweis von Mineralsäuren im Essig darauf, dass oxalsaurer Kalk in verdünnter Essigsäure unlöslich ist, dagegen von Mineralsäuren aufgenommen wird. Zu genanntem Zweck versetzt der Verfasser den zu prüfenden Essig mit aequivalenten Mengen von oxalsaurem Ammon und Chlorcalcium in so verdünnter Lösung, dass in einem von Mineralsäuren freien Essig eben noch eine Trübung, aber doch eine deutlich sichtbare, entsteht. Zur Herstellung der Reagentien löst man am zweckmässigsten 1,5 Aeq. von jedem zum Liter. Gibt man von jeder dieser Lösungen $^1/_2$ CC. zu 50 CC. Essig, der frei von Mineralsäuren ist, so entsteht bald eine schwache, aber doch deutlich wahrnehmbare Trübung. Durch besondere Versuchsreihen hat der Verfasser nun weiter ermittelt, welche Quantitäten von Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure dazu gehören, um den entstandenen Niederschlag zu lösen. Es ergaben sich folgende Resultate: Verschwindet nach gründlichem Umschütteln der Niederschlag nicht vollständig, so enthält der fragliche Essig im Liter weniger als 2,85 Grm. Salzsäure, oder 4,40 Grm. Salpetersäure, oder 1,70 Grm. Schwefelsäure. Tritt jedoch nach dem Umschütteln vollständige Klärung ein, so enthält der fragliche Essig mehr von den genannten Säuren.

*) Journ. de Pharm. et Chim. [4] **20.**, 172.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Zur Frage über die Methode der Stickstoffbestimmung in den Eiweisskörpern. J. Seegen und J. Nowak*) kamen bekanntlich durch ihre Untersuchungen zu folgendem Schluss: «Wenn es sich um die wahre Ermittelung des Stickstoffgehaltes der Albuminate handelt, muss man den Stickstoff als Gas gewinnen. Alle auf anderem Wege ermittelten Werthe dürfen nicht als der wirkliche Stickstoffgehalt der Eiweisskörper angesehen und als solcher in Rechnung gebracht werden.»

Gegen diesen Satz erschienen Arbeiten von Märcker**), Kreusler***) und Ritthausen†), die jetzt von Seegen und Nowak††) einer Kritik unterzogen wurden. Die ausführliche Besprechung genannter Arbeiten erlaubt nicht wohl einen Auszug. Die Verfasser erinnern namentlich auch an den Ausspruch Strecker's, dass die Bestimmung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak durch Verbrennen mit Natronkalk sich bei den Guanidinverbindungen nicht ausführen lasse, da diese nur 9,6 bis 10,9 und 12,2 % N anstatt 15,8 ergeben. Es ist dies das erste mir bekannte Beispiel — fährt Strecker fort — abgesehen von jenen Körpern, welche Oxyde des Stickstoffs enthalten, wobei die sonst so vortreffliche Methode von Will und Varrentrapp nicht anwendbar ist, — Aehnliche Erfahrungen wurden später bei der Analyse des Leucins und der Kynurensäure gemacht und im Hinblick auf diese Thatsachen fahren Seegen und Nowak in ihrer Kritik fort: «Wir würden uns erlauben, unsern Gegnern den Vorschlag zu machen, dass sie mit diesen drei Körpern, die in ihrer Zusammensetzung genau bekannt sind, vergleichende Controlanalysen nach beiden Methoden anstellten. Sie würden dann unzweifelhaft zur Ueberzeugung gelangen, dass die Natronkalkverbrennung nicht ausreiche, um den gesammten Stickstoff dieser Körper in Form von Ammoniak zu entwickeln. Wenn erst diese Erfahrung gemacht wäre, würde das Vertrauen in die Natronkalkmethode doch nicht mehr so unerschüttert sein und unsere Gegner würden, anstatt ihren Scharfsinn darauf zu richten, in unserer Handhabung der Methode Fehler zu entdecken, daran gehen, alle von uns analysirten Eiweisskörper in

*) Diese Zeitschrift **12**, 316.
) Diese Zeitschrift **11, 325.
***) Diese Zeitschrift **12**, 354.
†) Diese Zeitschrift **13**, 240.
††) Archiv der Physiologie **9**, 227.

zahlreichen Controlanalysen zu prüfen; sie würden den viel „schwierigern und zeitraubenden volumetrischen Bestimmungen" die nöthige Zeit widmen. Vielleicht würden dann auch manche quantitative Differenzen, die jetzt zwischen den Ergebnissen unserer Analysen und den ihrigen bestehen, sich verringern und vielleicht würde es bei dieser Gelegenheit sich herausstellen, dass die grosse Differenz in Bezug auf den Stickstoffgehalt eines und desselben Eiweisskörpers, die in den verschiedenen Analysen besteht, zum Theil auch auf Rechnung der verschiedenen für die Stickstoffbestimmung angewendeten Methoden zu beziehen sei».

«Wir möchten nun noch in einigen Worten unseren Standpunkt in dieser ganzen Frage präcisiren und damit die Schlusssätze unserer früheren Abhandlung begründen».

«Wir können uns sehr gut denken, dass die Stickstoffbestimmung nach Will-Varrentrapp auch für Albuminate einen Werth hat, wenn es sich darum handelt, den ungefähren Stickstoffgehalt dieser Proteïnkörper und den relativen Stickstoffwerth derselben kennen zu lernen. Will man z. B. bei Nahrungsmitteln, bei Futtersubstanzen ihren relativen Stickstoffnährwerth kennen lernen, wird die «einfache und schnelle Will-Varrentrapp'sche Methode» dem Zwecke entsprechen. Wer diesen Zweck im Auge hat und wer sich mit diesen analytischen Ergebnissen zufrieden stellt, wird die Will-Varrentrapp'sche Methode für Stickstoffbestimmungen der Albuminate brauchbar finden».

«Der Zweck unserer Untersuchung war, zu bestimmen, ob man die Ergebnisse dieser Methode für Stoffwechselgleichungen verwerthen dürfe. Bei diesen Arbeiten, wo man mit Aufwand von Geduld und Mühe ängstlich jeden Ausgabeposten berechnet, um die Frage der Verwerthung der in den Körper eingeführten Stickstoffelemente zu entscheiden, ist es natürlich unerlässlich, dass die Einnahmeziffer ganz genau gekannt sei. Hier dürfen nur Zahlen benutzt werden, die durch eine vollkommen verlässliche Methode geboten werden. Könnten wir auch zugeben — was wir aufs Bestimmteste negiren — dass unsere Differenzen in den Ergebnissen der beiden analytischen Methoden durch irgend einen Fehler in der Analyse zu gross ausgefallen seien, und hätten wir nur Märcker's analytische Ergebnisse als einzige Grundlage vor uns, wir müssten es dann ebenso bestimmt aussprechen, dass die von ihm beobachteten Schwankungen in den Ergebnissen der Natronkalkbestimmung gross genug sind, um die nach dieser Methode erhaltenen Ziffern für Stoffwechselgleichungen unbrauchbar zu machen».

«Indem wir auf Grundlage unserer wie auf Grundlage von Märcker's analytischen Ergebnissen Kreusler's Satz

«die Methode der Stickstoffbestimmung nach Will-Varrentrapp steht auch für die Albuminate der volumetrischen Methode an Zuverlässigkeit nicht nach»

aufs Entschiedenste zurückweisen, müssen wir unsern Ausspruch festhalten, wo es sich um die Ermittelung des genauen Stickstoffgehaltes handelt, also speciell für Stoffwechselgleichungen, muss der Stickstoff der Eiweisskörper als Gas gewonnen werden».

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Bestimmung des Tannins. A. Muntz und Ramspacher*) haben die lang bekannte Bestimmungsmethode des Tannins von Hammer mit geringen Modificationen neu entdeckt. Die Verfasser haben sich durch directe Versuche überzeugt, dass thierische Haut das Tannin vollständig zurückhält, während dieses mit dem Zucker, Gummi, den organischen Salzen des Kalis, des Kalks und der Magnesia nicht der Fall ist. Das Verfahren besteht nun einfach darin, dass man 50 Grm. Eichenrinde mit kochendem Wasser bis zu 250 CC. Filtrat auszieht. 25 CC. dieses Auszugs verdunstet man zur Trockne, trocknet den Rückstand bei 100^{0} C. und wägt. Den Rest der Flüssigkeit presst man darauf durch Druck oder Aspiration durch ein Stück frischer Thierhaut, entfernt die ersten 4—5 CC., welche eiweissartige Stoffe aus der Haut enthalten, und verdunstet von dem weiteren Filtrat abermals 25 CC. zur Trockne und wägt den bei 100^{0} C. getrockneten Rückstand. Die Differenz beider Wägungen gibt den Tanningehalt in 25 CC. des der Analyse unterworfenen Rindenauszugs.

Zur Säurebestimmung im Most etc. H. Schiff berichtet, dass Pavesi und Rotondi**) das Kalkwasser als acidimetrisches Reagens anwenden, da dasselbe bei gehöriger Bereitung und Aufbewahrung eine weitere Titerstellung nicht erfordere.***) In Bezug auf letzteren Umstand haben nun die Verfasser die Löslichkeit des Kalks in Wasser durch Titriren mit Salpetersäure bestimmt und folgende Resultate erhalten:

*) Compt. rend. **79**, 380.

) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **7, 817.

***) Vergl. diese Zeitschrift **13**, 336.

Temp.	Kalk in 1 CC. Lösung.	Diff. für 1⁰.	Theile H_2O auf 1 Th. CaO.
13.	0,0012711.	0,000005.	785.
19,5.	0,0012387.	0,000003.	806.
23.	0,0012277.	—	814.

Frühere Bestimmungen ergaben:

1 : 778	1 : 780	1 : 730
bei 16⁰ C. (Dalton)	bei 18⁰ (Bineau)	(bei? Wittstein)

Werden bei Most- und Weinanalysen obige Werthe auf Weinsäure bezogen, so entspricht 1 CC. Kalkwasser: bei 13⁰ — 0,00340 Grm.; bei 19,5⁰ — 0,00332 Grm.; bei 23⁰ — 0,00329 Grm. und bei 15⁰ sind 30 CC. Kalkwasser = 0,1 Grm. Weinsäure.

Bei gefärbten Weinen und Mosten, bei welchen die Farbenänderung des Indicators weniger leicht sichtbar ist, wird der Sättigungspunkt sehr genau durch das Auftreten einer grossen flockigen Trübung angezeigt. — Zur Bestimmung des Säuregrades der Milch in den Käsereien bewirken sie die Abscheidung des Caseïns durch Sättigen mit Kochsalz in der Siedehitze. Das Filtrat ist in diesem Falle vollkommen klar.

Ueber die quantitative Bestimmung des Milchfettes. Die sehr verschiedenen Resultate im Gehalte der Frauenmilch an Fett, welche Th. Brunner und A. Schukoffsky nach den von beiden beschriebenen Methoden erhielten*), veranlassten M. Löwit**), letztere und gleichzeitig das Verfahren von Hoppe-Seyler***), nach welchen das Caseïn durch Natronlauge gelöst und das nun in Freiheit gesetzte Fett durch Aether aufgenommen wird, einer vergleichenden Prüfung zu unterwerfen. Zu den Analysen diente gekaufte (abgerahmte) Milch, von welcher jedesmal nach gutem Umschütteln die einzelnen Portionen abgewogen wurden.

Die folgenden Resultate wurden erhalten:

Methode von	
Trommer (Brunner) . . .	1,47 %.
	1,46 %.
Hoppe-Seyler	1,46 %.
	1,44 %.

---

*) Diese Zeitschrift 12, 237 und 452.

**) Archiv der Physiologie 9, 65.

***) Hoppe-Seyler Handbuch 3. Aufl. p. 368.

Schukoffsky . . . . 1,28 %.
1,35 %.
1,27 %.
1,35 %.

Wie man sieht, stimmen die nach Brunner (Trommer) und Hoppe-Seyler gewonnenen Zahlen mit wünschenswerther Genauigkeit überein; dagegen weichen die nach Schukoffsky erlangten Zahlen sowohl unter sich, als von den nach den beiden anderen Methoden gewonnenen erheblich ab. Verfasser hat sich überzeugt, dass bei dem Verfahren von Schukoffsky ein Theil des fehlenden Fettes im Caseïnniederschlag sitzen geblieben war.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Erkennung einer künstlichen Färbung des Weines. E. Duclaux*) hat Studien über den Farbstoff der Rothweine angestellt und denselben bei dieser Gelegenheit auch mit drei Farbstoffen verglichen, welche häufig zur künstlichen Färbung der Rothweine angewandt werden, nämlich dem Farbstoff der Malvenblüthe, der Kermesbeere (Phytolacca decandra) und der Cochenille. Das Resultat dieser Untersuchungen sind die im Folgenden angegebenen Mittel zur Auffindung der genannten drei Farbstoffe im Wein.

Zur Erkennung einer Färbung mit Malvenblüthe bedient sich der Verfasser der Einwirkung des Sauerstoffs. Der Farbstoff der Malvenblüthe wird dadurch nämlich immer löslicher, der des Weins immer unlöslicher in Wasser.

---

*) Compt. rend. 78, 1159.

Zur Nachweisung der Cochenille benutzt Duclaux die von Phipson*) zur Prüfung der Weine auf künstliche Färbung überhaupt vorgeschlagene spectroskopische Untersuchung. Ein mit Cochenille gefärbter Wein liefert ein charakteristisches Absorptionsspectrum, während der Farbstoff des Weins, wie Phipson angibt, keine bestimmten Absorptionsstreifen erzeugt, sondern nur eine allgemeine Absorption des Spectrums, die nach dessen violettem Ende hin allmählich zunimmt.

Zur Entdeckung des Farbstoffes der Kermesbeere (Phytolacca decandra) wendet der Verfasser nascirenden Wasserstoff an. Der genannte Farbstoff soll nämlich durch nascirenden Wasserstoff sofort entfärbt werden, der des Weins nur sehr langsam. Als besonders bemerkenswerth hebt der Verfasser noch hervor, dass der Farbstoff der Kermesbeere auch eine rasche Zerstörung des natürlichen Weinfarbstoffes hervorrufe, wenn beide gleichzeitig vorhanden seien und zwar in so hohem Grade, dass ein Wein, dem $^1/_5$ des Farbstoffes der Kermesbeere zugesetzt sei, sich zehnmal rascher entfärbe, als derselbe Wein in natürlichem Zustande.

F. Boyer und H. Coulet**) schlagen zur Nachweisung der Cochenille im Wein ein Verfahren vor, welches sich auf die Anwendung von mit Zinnsalz gebeizter Wolle gründet. So gebeizte Wolle besitzt bekanntlich die Eigenschaft, den Cochenillefarbstoff auf sich niederzuschlagen, während sie nach den Angaben der Verfasser auf den natürlichen Weinfarbstoff keine Reaction ausübt. Noch charakteristischer ist das Verhalten, welches die mit Zinnsalz gebeizte Wolle zeigt, wenn man sie in dem zu untersuchenden Wein kocht und dann mit Alkali- oder Ammoniaklösung wäscht; bei natürlichem Wein nimmt nämlich die Wolle nach den Beobachtungen der Verfasser dann eine grüne Farbe an, während die Grünfärbung nicht eintritt, wenn auch nur Spuren von Cochenille vorhanden sind.

Bekanntlich besitzt die Chromsäure trotz ihres starken Oxydationsvermögens die Fähigkeit, sich mit der Wolle und Seide direct zu verbinden und diesen thierischen Faserstoffen eine gelbe Farbe zu ertheilen, welche sich weder mit Wasser noch mit Seifenwasser auswaschen lässt. E. Jacquemin***) macht darauf aufmerksam, dass sich die mit Chromsäure gefärbte Wolle in manchen Fällen dazu verwenden lasse, eine künstliche Färbung des Weines mit gewissen Farbstoffen nachzu-

*) Diese Zeitschrift 9, 121.

**) Compt. rend. 76, 585.

***) Compt. rend. 79, 523.

weisen und gibt bezüglich des Verhaltens der mit Chromsäure gefärbten Wolle zum natürlichen Weinfarbstoff und zu den übrigen hier in Betracht kommenden Farbstoffen Folgendes an.

Kocht man mit Chromsäure gefärbte Wolle mit natürlichem Wein längere Zeit hindurch, so nimmt sie stets eine charakteristische hellbraune Farbe an, einerlei, woher der Wein stammt.

Die Anilinfarben, von welchen hier das Fuchsin in Betracht kommt, werden von der mit Chromsäure gefärbten Wolle mit ihren ursprünglichen Farben aufgenommen, ohne dass durch das Gelb der Chromsäure eine erhebliche Abschwächung des Farbentons bemerkbar wird.

Cochenillelösung verändert die mit Chromsäure gefärbte Wolle nicht, Brasilienholzextract bewirkt eine dunkelweinrothe, Campecheholzextract eine braune bis braunschwarze Färbung derselben. Eine Mischung von Campeche- und Brasilienholzextract erzeugt eine eisengraue bis schwarze Färbung.

Zur Färbung von 1 Kilogramm Wolle nimmt der Verfasser ein Bad aus 60 Grm. doppeltchromsaurem Kali, 60 Grm. englischer Schwefelsäure und 40—50 Litern Wasser.

Die Wolle wird etwa 20 Minuten in dem auf 30—60 ° C. erwärmten Bade gelassen und dann mit viel Wasser ausgewaschen.

E. B. Shuttleworth*) hat seine Erfahrungen über die Erkennung einer künstlichen Färbung speciell beim Portwein mitgetheilt.

Bezüglich der Nachweisung einer Färbung mit Blauholzextract bestätigt der Verfasser die von Lapeyrère**) gemachten Angaben.

Zur Nachweisung des Fuchsins bedient sich der Verfasser ausser der von Phipson***) empfohlenen spectroskopischen Untersuchung des von Giuseppe Romei†) vorgeschlagenen Almylalkohols. Nach den Beobachtungen des Verfassers wird der Farbstoff echten Portweins nicht von Amylalkohol aufgenommen; man braucht deshalb nicht wie bei den gewöhnlichen Rothweinen — deren Farbstoff nach Romei in Amylalkohol löslich ist — erst mit Bleiessig zu fällen, sondern kann direct mit Fuselöl durchschütteln.

---

*) Aus Canadian Pharm. Journ. durch Am. Journ. of Pharm. [4 ser.] **4**, 334.

) Diese Zeitschrift **10, 234.

***) Diese Zeitschrift **9**, 121.

†) Diese Zeitschrift **11**, 176.

Zur Prüfung der Kartoffelstärke. L. Bondonneau*) theilt seine Erfahrungen über das Bloch'sche Feculometer mit, über welches wir in dieser Zeitschrift **13**, 337 berichtet haben. Er bestätigt, dass die Prüfung mittelst des Feculometers zuverlässige Resultate liefere bei guter Handelswaare und bei Producten, welche eine grosse Menge von Verunreinigungen enthalten, hebt dagegen hervor, dass die Resultate ungenau ausfallen bei Producten, in welchen die Menge der Verunreinigungen nur etwa 2—3 Procent beträgt.

Die häufigsten Ursachen einer fehlerhaften Beschaffenheit der Stärkemehlsorten des Handels sind nach den Angaben des Verfassers: 1) die Gährung; 2) Trocknen bei zu hoher Temperatur, wodurch Kleisterkörner entstehen; 3) Anwesenheit von Faserresten oder Sand in Folge schlechter Fabrikation; 4) Verfälschung mit wechselnden Mengen von Kartoffelmehl.

In den beiden ersten Fällen werden die Angaben des Feculometers nicht wesentlich alterirt, der verursachte Fehler beträgt meist weniger als 1 Procent. In den beiden letzten Fällen dagegen steigt der Fehler bis zu 3 Procent ohne dass man darauf aufmerksam wird, dass eine verfälschte Waare vorliegt.

Zur Illustration seiner Angaben führt Bondonneau zwei Beispiele an:

1) Eine sogenannte grüne Stärke, aus dem Osten Frankreichs stammend, von schwach grauer Farbe ergab im Feculometer einen Gehalt von 52,50 Procenten wasserfreien Stärkemehls; der Stärkemehlabsatz im Apparate zeigte eine durchaus gleichmässige Farbe. Da sich nichtsdestoweniger Zweifel über den wirklichen Gehalt dieser Stärkemehlprobe erhoben, wurden zwei weitere Bestimmungen ausgeführt, eine durch Austrocknen, die andere durch vollständige Ueberführung in Glycose und Titration mit Fehling'scher Lösung; beide ergaben einen Gehalt von nur 50,30 Procenten wasserfreien Stärkemehls.

2) Setzt man zu einem Stärkemehl von guter Qualität 4 Procent feines weisses Kartoffelmehl, so zeigt das Feculometer einen Mehrgehalt von 2—3 Procenten wasserfreien Stärkemehls an, während in Anbetracht der durch den Zusatz herbeigeführten Verschlechterung der Waare der Handelswerth derselben erheblich sinkt.

Diese Differenzen haben den Verfasser veranlasst, eine Methode aufzusuchen, um rasch zu ermitteln, ob die Prüfung einer Stärkemehlsorte mittelst des Feculometers zuverlässige Resultate liefern könne oder ob

*) Bull. de la société chim. de Paris **21**, 147.

dies nicht der Fall sein werde und man die Bestimmung durch Austrocknen oder durch Ueberführung in Glycose ausführen müsse. Schliesslich ist er bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

Man schlämmt 4—5 Grm. der Probe mit 100 CC. Wasser zu einer möglichst gleichmässigen Stärkemilch auf und setzt dazu 3—4 CC. einer concentrirten Lösung von kaustischem Natron, wodurch die Stärke zu einer kleisterartigen Flüssigkeit aufgelöst wird, in welcher die fremden Substanzen suspendirt bleiben. Ist die Stärke rein, so liefert sie eine farblose durchscheinende Masse, ist sie dagegen unrein, so wird die entstandene gallertartige Masse mehr oder weniger gelb gefärbt und trübe sein. Will man die fremden Beimengungen unter dem Mikroskop betrachten, so versetzt man mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Salzsäure, wodurch die kleisterartige Masse in lösliches Stärkemehl übergeführt wird, so dass eine dünnere Flüssigkeit resultirt, aus welcher sich die suspendirten Stoffe — allerdings ziemlich langsam — zu Boden setzen. Die Flüssigkeit kann durch Decantation leicht von dem Bodensatze getrennt werden. Bei der mikroskopischen Prüfung findet man meistens Sand und namentlich Holzfaser, Reste von Cellulose etc., deren Gegenwart die falschen Angaben des Feculometers bedingen. So zeigt z. B. eine trockene Stärke, welche 81,75 Procent wasserfreies Stärkemehl und 0,20 Procent Cellulose enthält, im Feculometer einen Gehalt von 85 Procent wasserfreien Stärkemehls, also mehr als 3 Procent zu viel.

Zur Entdeckung von Baumwolle in weissen wollenen oder seidenen Geweben lässt sich nach E. Jacquemin*) die Eigenschaft der Chromsäure benutzen, sich mit der Wollen- und Seidenfaser zu verbinden. Bringt man nämlich ein solches Gewebe in eine verdünnte lauwarme Chromsäurelösung und wascht dann aus, so erscheinen die Wollen- und Seidenfäden je nach der Concentration des Färbebades und der Zeit der Einwirkung heller oder dunkler gelb gefärbt, während die Baumwollenfäden ungefärbt bleiben.

Zur Unterscheidung von Safranin und Magenta-Fuchsin in Substanz und auf der Faser giebt Reimann's Färberzeitung**) folgende Vorschriften.

Um Safranin in Substanz von dem ähnlichen Magenta-Fuchsin zu

*) Compt. rend **79**, 523.

) Jahrgang 1874 p. 146 durch Dingler's pol. Journ. **212, 531.

unterscheiden, lässt sich die von Böttger*) angegebene schöne Farbenwandlung des Safranins benutzen. Man bringt einige Körnchen des fraglichen Farbstoffs in ein Uhrglas und übergiesst mit sechs Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Ist der Farbstoff Fuchsin, so löst er sich mit braungelber Farbe auf; hat man es aber mit Safranin zu thun, so wird die Lösung zuerst grün und nach einiger Zeit schön blau. Man kann das Eintreten der Reaction durch Umrühren mit einem Stäbchen beschleunigen.

Eine Lösung von Safranin in Alkohol ist im durchfallenden Lichte durchsichtig rosa, im auffallenden Lichte unklar ponceau bis scharlach; Fuchsinlösung zeigt diesen Dichroismus nicht. Gefärbte Stoffe werden zur Anstellung dieser Untersuchung in einem Reagensglase mit Alkohol gekocht, welcher den Farbstoff aufnimmt.

Bereitet man sich eine Seifenlösung durch Auflösen von 5 Theilen Seife in 95 Theilen Wasser und erwärmt damit den gefärbten Faserstoff, so wird der mit Fuchsin gefärbte heller und die Seifenlösung färbt sich, während Safranin unverändert bleibt und auch die Seifenlösung nichts aufnimmt. Mit Sodalösung erwärmt wird Fuchsin ganz hell, beinahe gänzlich entfärbt, während Safranin fast unverändert bleibt. Uebergiesst man den Faserstoff mit Wasser, säuert mit reiner Salzsäure schwach an und stellt ein Zinkblech in die Flüssigkeit, so wird Fuchsin entfärbt, sobald die Wasserstoffentwickelung beginnt, Safranin dagegen bleibt einige Minuten unverändert und der Stoff erscheint schliesslich schön gelb gefärbt,

Zur Erkennung einer Verfälschung des Leinöles mit Leberthran. welche in neuerer Zeit häufig vorkommen soll, verfährt man nach einer Mittheilung der Pharmaceutischen Zeitung**) wie folgt: 10 Gewichtstheile des Oeles werden mit 3 Gewichtstheilen Salpetersäure des Handels in einem Glascylinder durch Umrühren mit einem Glasstäbchen gemischt und hingestellt, bis die Oel- und Säureschicht sich von einander getrennt haben. Enthielt das Leinöl Leberthran, so nimmt die Oelschicht eine dunkelbraune bis schwärzliche Farbe an und die Säure wird orangegelb bis gelbbraun, während reines Oel durch diese Behandlung anfangs wassergrün, später schmutzig gelbgrün wird und die Säure eine mehr hellgelbe Farbe annimmt.

---

*) Diese Zeitschrift **13**, 323.

) Pharm. Zeitung **19, Nr. 45 durch Pharm. Zeitschrift f. Russland **13**, 366.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Zur quantitativen Bestimmung des Glycogens der Leber. G. Salomon*) befolgte zur quantitativen Bestimmung des Leber-Glycogens die folgende Methode: Das Versuchsthier (Kaninchen) wurde durch einen Schnitt in den Hals getödtet, die Leber schnell herausgenommen und über einer bereitstehenden Schale voll siedenden Wassers mit der Scheere zerstückelt. Nach kurzem Kochen wurde das Wasser abgegossen und in einer zweiten Schale auf gelindes Feuer gebracht. Die Leberstücke wurden sodann, gewöhnlich unter Zuhülfenahme von etwas Sand, in einer heissen Reibschale verrieben und der so erhaltene Brei sammt dem vorher abgegossenen Wasser in die Porzellanschale zurückgebracht. Nun wurde 10—15 Minuten lang gekocht, das heisse Decoct ($^3/_4$ — 1 Liter) auf ein grosses, aus grober Leinwand geschnittenes Filter gebracht und der Leberbrei so lange mit Wassermengen von 100—200 CC. ausgekocht, bis der Auszug keine Opalescenz mehr zeigte. Schliesslich wurde der Brei auf dem Filter gesammelt und gewaschen. — Das gesammte Filtrat wurde auf 150 – 200 CC. eingeengt, nach Brücke's Vorschrift mit Quecksilberjodid und Salzsäure gefällt und die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit dem 2—3fachen Volumen 92procentigen Alkohols gefällt. Das gefällte Glycogen wurde auf ein Filter gebracht, mit Aether extrahirt, bei 115—120° getrocknet und gewogen.

Bildung von Asparaginsäure bei der Pancreasverdauung. Zur Auffindung dieser interessanten Säure unter den Produkten der Pancreasverdauung schlugen Radziejewski und E. Salkowski**) folgenden Weg ein: Mit Wasser gut gewaschenes, frisches Blutfibrin wurde durch mehrstündige Digestion mit der Pancreasdrüse vom Ochsen bei 40—50° in Lösung gebracht, alsdann aufgekocht und unter Zusatz von $BaCO_3$ eingedampft. Es ging dabei unter Entwicklung von Ammoniak, Baryt in Lösung. Aus der eingedampften Flüssigkeit schied sich zunächst ein Theil des Leucins und Tyrosins aus, die Mutterlauge wurde mit Alkohol gefällt und dadurch ein Niederschlag erhalten, der neben anderen Substanzen die in Alkohol unlöslichen Barytsalze obiger Säure enthalten

*) Archiv f. path. Anatomie etc. 61, 345.

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 7, 1050.

musste. Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt und wiederum mit Alkohol gefällt, wobei die Säure in Lösung blieb. Der eingedampfte alkoholische Auszug wurde darauf abermals mit $BaCO_3$ gesättigt, wiederum mit Alkohol gefällt etc. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation gelangte man endlich zu einer beim Eindampfen hart werdenden Masse. Die wässerige Lösung dieses Rückstandes wurde mit Thierkohle behandelt, doch gelang die Entfärbung nur unvollständig. Das Filtrat, aus dem sich beim Eindampfen helldurchsichtige kugelige Massen absetzten, wurde mit $CuCO_3$ gekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten schied sich ein schwerlösliches Kupfersalz in hellblauen Nadeln aus, das zum Zweck der Reinigung nochmals in Salzsäure gelöst und durch NaHO wieder gefällt wurde. Aus dem Kupfersalz erhielt man durch H_2S beim Eindampfen eine in schönen weissen Blättchen krystallisirende Säure, im Habitus durchaus mit Asparaginsäure übereinstimmend. Die Analyse des Kupfersalzes zeigte die Zusammensetzung des asparaginsauren Kupfers.

Ammonsalze als normale Harnbestandtheile. Vor nicht langer Zeit theilte Roucher in einer Sitzung der pharmaceutischen Gesellschaft zu Paris, als wenig bekanntes Factum mit, dass der Urin in der Blase schon Ammonsalze als normalen Bestandtheil enthalte. Hierauf erwiderte de Vrij*, dass er schon vor 20 Jahren die Gegenwart der Ammonsalze im normalen Urin dargethan habe, denn als er normalen, sauer reagirenden Harn mit doppelt-kohlensaurem Natron neutralisirte, filtrirte und dem Filtrat eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia zufügte, entstanden beim Reiben der Glaswände mit einem Glasstabe die charakteristischen feinen Linien der sich krystallinisch ausscheidenden phosphorsauren Ammonmagnesia. (Ich habe ebenfalls schon im Jahre 1855 die Anwesenheit der Ammonsalze im normalen Urin unzweifelhaft dargethan. Journ. f. prakt. Chem. **63**, 177, wie Harnanalyse 6. Auf. p. 61. N.)

Einfache Darstellung von Harnfarbstoff aus Blutfarbstoff. Hoppe-Seyler**) erhält durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Hämatin in alkoholischer Lösung einen Farbstoff, der, trocken, eine braunrothe Farbe in durchfallendem, und schönen, goldgelbgrünen Metallglanz im auffallenden Lichte zeigt, dessen Reindarstellung jedoch mancherlei Schwierigkeiten

*) Journ. de Pharm. et Chim. **20**, 30.

) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. **7, 1065.

bot. Dieser auf angegebenem Wege aus Hämatin erhaltene Farbstoff stimmt in allen seinen Eigenschaften, chemischen wie optischen, mit dem Urobilin Jaffe's, sowie mit dem Hydrobilirubin überein, welches Maly durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bilirubin erhielt.

Da man nun bei Behandlung von unzersetztem Hämoglobin mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung denselben Farbstoff mit Leichtigkeit erhält, so ergibt sich, dass der Farbstoff normaler Fäcalstoffe und des Harns als ein durch Reduction verändertes Spaltungsprodukt des Blutfarbstoffs aufgefasst werden darf, dass die Gallenfarbstoffe, Bilirubin und Biliverdin, Zwischenstufen dieser Umwandlung darstellen, oder wenigstens zum Blutfarbstoff in so naher Beziehung stehen, wie es durch die in Hoppe-Seyler's Laboratorium von W. Kühne, Herrmann, von Tarchanoff*) und ihm selbst ausgeführten Arbeiten schon höchst wahrscheinlich geworden war.

Zwei pathologische Harnfarbstoffe. F. Baumstark**) erhielt aus dem Urin eines an Lepra Leidenden zwei eigenthümliche, wohl charakterisirte Farbstoffe, die zum Hämatin in naher Beziehung zu stehen scheinen. Die Isolirung und Reinigung der Farbstoffe gelang auf folgende Weise: Der Anfangs dunkelrothe, später braunroth, schliesslich gegen das lethale Ende hin rein dunkelbraun fast schwarz werdende Urin wurde der Dialyse unterworfen. Es ging durch die Membran eine gelbliche, wie normaler Harn gefärbte Flüssigkeit mit den Salzen, während ein brauner Schlamm zurückblieb. Letzterer löste sich leicht in Natronlauge und liess auf Säurezusatz einen braunen Farbstoff in Flocken fallen, während ein anderer mit prachtvoll magentarother Farbe in Lösung blieb. Letzterer schied sich ab, als die rothe Lösung der Dialyse unterworfen wurde. Durch sehr häufige Wiederholung dieser Operationen konnten beide vollkommen getrennt werden. Verfasser nennt den braunen Farbstoff Urofuscohämatin, den zweiten rothen Urorubrohämatin. Die ganze Ausbeute in 12 Tagen betrug gegen 2 Grm. Farbstoff.

Die Analyse des Urorubrohämatins berechtigt zu der Formel $C_{68}H_{94}N_8Fe_2O_{26}$, also ein Hämatin, worin 8 H durch 4 C ersetzt sind, $+ 16\, H_2O$. — Verfasser gibt folgende Eigenschaften dieses Farbstoffs an:

Blauschwarze, sehr leichte Masse; Strich nussbraun. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Kochsalzlösungen.

---

*) Archiv der Physiologie 9, 53 u. 329.

**) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 1170.

Löslich 1) in Alkalien, auch Ammoniak, mit schön rothbrauner Farbe, die beim Verdünnen ausgezeichnet schön granatroth wird, ohne Dichroismus. Säuren fällen nicht, aber die Farbe wird bläulichroth. Dialyse fällt aus saurer Lösung den Farbstoff in rothbraunen Flocken; ebenso scheidet er sich ab beim Eindampfen der salzsauren Lösung zur Trockne, ohne verändert zu werden.

2) In phosphorsauren und kohlensauren Alkalien mit magentarother Farbe; Säuren fällen nicht und ändern die Farbe nicht.

Kalium- und Baryumsalze fällen aus diesen Lösungen nicht.

3) In säurehaltigem Alkohol mit violetter Farbe.

4) In verdünnter Schwefelsäure sehr schwierig mit violetter Farbe.

5) In Kochsalzlösungen von jeder Concentration, die mit etwas Salzsäure angesäuert sind, roth.

Keine Lösung zeigt Dichroismus, auch nicht auf Zinksalzzusatz.

Das Spectrum zeigt in saurer und alkalischer Lösung wenig Absorption des Violett und Blau. In saurer Lösung bei grösster Klarheit ein schmales Band vor D und ein breites hinter D, so dass es scheint, als wäre das Oxyhämoglobinspectrum nach links verschoben, doch stehen die Bänder näher aneinander. Beim Verdünnen schwindet zuerst das schmale Band. In alkalischer Lösung ein Band rechts von D, eines bei E, ein breites rechts von F und eins rechts von G, ohne dass das Blau zwischen den letzteren absorbirt wird; alle vier nehmen beim Verdünnen gleichmässig ab.

Urofuscohämatin. Die Analysen führten zur Formel $Є_{68}H_{106}N_8Θ_{26}$, also ein eisenfreies Hämatin, worin das Eisen durch Wasserstoff ersetzt ist $+ 16 H_2Θ$.

Schwarze, pechartige und pechglänzende Masse, schwerer als das vorige, Strich dunkelbraun. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Säuren, Kochsalzlösung mit und ohne Salzsäure.

Löslich 1) in Alkalien, auch Ammon, mit brauner Farbe ohne Dichroismus. Beim Verdünnen nicht verändert. Säuren fällen braun in Flocken. Calcium- und Baryumsalze fällen in braunen Flocken.

2) In phosphorsauren und kohlensauren Alkalien mit brauner Farbe.

3) In säurehaltigem Alkohol mit brauner Farbe.

Keine Lösung zeigt auf Zinksalzzusatz Dichroismus.

In der alkalischen Lösung ist ein Schatten zwischen D und E und ein solcher vor F nur mit Schwierigkeit zu erkennen.

Das Violett und Blau wird sehr stark absorbirt, so dass es schwer

ist, auch durch sehr vorsichtiges Verdünnen ein klares Spectrum zu gewinnen. Das Verhältniss zwischen C und N ist bei beiden Farbstoffen wie beim Hämatin 68 : 8.

Beide liefern bei der trocknen Destillation wie die Hämatin-Derivate ein Destillat, welches sehr schön die Pyrrol-Reaction zeigt.

Zur Bestimmung des Harnstoffs. R. Gerstl berichtet über einen einfachen Apparat, den Russell und West*) zur Bestimmung des Harnstoffs mit unterbromigsaurem Natron benutzen. Eine etwa 9 Zoll lange Röhre ist an dem einen Ende in eine kleine Kugel ausgeblasen und unmittelbar oberhalb der Kugel eingeengt, so dass diese mittelst eines, am unteren Ende mit einem Stückchen Kautschukrohr überzogenen Glasstabes verschlossen werden kann. Das offene Ende der Röhre kann mittelst eines durchbohrten Korkes an den Boden einer kleinen pneumatischen Wanne angefügt werden. Man operirt nun wie folgt: Von dem zu untersuchenden Urin werden 5 CC. in die ungefähr 12 CC. fassende Kugel gebracht und mit ein wenig Wasser nachgewaschen; der Glasstab mit dem Kautschukröhrchen wird in die Verengung gepresst, die Röhre nun mit einer Natron-Hypobromidlösung gefüllt, an die Wanne befestigt, in diese Wasser geschüttet und über die Kugelröhre eine mit Wasser gefüllte graduirte Röhre gestürzt. Die Lösung des unterbromigsauren Natrons bereitet man durch Lösung von 100 Grm. Aetznatron in 250 CC. Wasser und Zusetzen von 25 CC. Brom. Bevor man die graduirte Röhre aufsetzt, zieht man den Glaspiston zurück und lässt so das Hypobromid auf den Urin wirken. Es entwickelt sich Stickstoff, der sich in der graduirten Röhre ansammelt und da gemessen werden kann. Soll der Verlauf der Reaction, der gewöhnlich 10 Minuten dauert, beschleunigt werden, so erwärmt man das Kölbchen ein wenig. (Aber vorsichtig! N.) Die Menge des entbundenen Stickstoffs ist stets um etwa 8% geringer als die von der Theorie verlangte Menge; sonderbarer Weise wird aber dieser Abgang durch die Correcturen für Wasserdampf und Temperatur (18° C.) wieder gut gemacht. (? N.) Barometer kann vernachlässigt werden. Man kann die Röhre so graduiren, dass man sogleich den Procentgehalt des Harnstoffs im Urin ablesen kann.

Auffindung von Paraglobulin im Eiweissharn. Den zuvor filtrirten Urin verdünnt man, nach Untersuchungen von H. Senator**) so weit

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 7, 825.

**) Virchow's Archiv, 60, 476.

mit Wasser, dass sein spec. Gew. bis auf 1,003—1,002 sinkt, mithin der procentische Gehalt an festen Bestandtheilen also verschwindend klein wird. Unter Umständen kann durch die Verdünnung allein schon Ausscheidung von Paraglobulin eintreten, wenigstens beobachtete Edlefsen*) häufig Trübung, sobald er den Eiweissharn im Verhältniss von 1:20 verdünnte. Leitet man aber jetzt durch die verdünnte Flüssigkeit 2—4 Stunden lang Kohlensäure, so geben fast alle eiweisshaltigen Urine Trübung von Paraglobulin, das sich oft nach 24—48 Stunden als deutlicher Niederschlag absetzt.

Die so erhaltene Fällung ist milchweiss, von flockiger Beschaffenheit und löst sich vollständig auf Zusatz von 1 procentiger Salzsäure, sowie einiger Tropfen Kochsalzlösung, ebenso in Essigsäure. Aus der Salzlösung scheidet es sich beim Erhitzen so vollständig aus, dass in dem Filtrat keine Spur eines Eiweisskörpers mehr nachweisbar ist. Die durch Erhitzen ausgeschiedenen Flocken lösen sich in Essigsäure, wenigstens auf mässigen Zusatz nicht wieder. Löst man den Niederschlag in einer Spur Aetznatron, filtrirt und versetzt mit klarer Pericardial- oder Peritonealflüssigkeit, so tritt schon beim Umschütteln Trübung ein, der nach längerem Stehen ein reichlicher flockiger Niederschlag folgt. — Nach Senator lässt sich in jedem Urin, der coagulables Eiweiss enthält, auch Paraglobulin nachweisen. Von den chronischen Nierenleiden scheint die Amyloidentartung den an Paraglobulin verhältnissmässig reichsten Harn zu liefern. Alkalialbuminat oder ein Körper, der aus dem Blutserum nach Ausfällung des Paraglobulins durch Essigsäure erhalten wird, scheint im Urin gar nicht, oder nur in kleinen Spuren vorzukommen.

Ueber die quantitative Bestimmung von Jod im Urin. In seiner ersten Abhandlung über die quantitative Bestimmung des Jod's im Urin durch Titriren mit Palladiumlösung empfahl A. Hilger**) die Beseitigung der Schwefelsäure und Phosphorsäure aus dem Urin, welche sich «sofort mit dem Palladiumchlorür umsetzen und in Folge dessen die Resultate ungenau machen». Hilger***) hat nun später gefunden, dass die Gegenwart genannter Säuren ohne nachtheiligen Einfluss ist und stellt als Gesammtresultat seiner ausgedehnten Versuchsreihen folgende Sätze auf:

*) Deutsch. Arch. f. klin. Med., 7, 69.

**) Diese Zeitschrift. 12, 342.

***) Annal. der Chem. u. Pharm. 171, 212.

1) Die quantitative Jodbestimmung im Harn auf volumetrischem Wege mittelst Palladiumchlorürs ist unbedingt empfehlenswerth und liefert genaue Resultate.

2) Der zu prüfende Harn kann direct zur Prüfung nach vorherigem Ansäuern mit Salzsäure benutzt werden. Die Entfernung der Schwefelsäure, Phosphorsäure, sowie anderer Bestandtheile des Harns ist vor Ausführung der Probe nicht erforderlich.

Hilger beschreibt seine Methode darauf wie folgt:

10 bis 20 CC. Palladiumchlorürlösung je nach den Jodmengen des zu prüfenden Harns, die sich leicht durch eine qualitative Probe auf Jod annähernd feststellen lassen, werden in einem Glaskolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel im Wasserbade erhitzt und von dem jodhaltigen Harne, der zuvor mit Salzsäure angesäuert auf ein bestimmtes Volumen gebracht war, so viel zugesetzt, bis sämmtliches Palladium als Jodür abgeschieden ist. Heftiges Umschütteln der Mischung beschleunigt sehr die Abscheidung; kleine Proben von Zeit zu Zeit abfiltrirt, mit einigen Tropfen Harn versetzt, zeigen beim Erhitzen bei einer stattfindenden neuen Trübung oder beim Klarbleiben, ob die Reaction beendigt ist, oder nicht.

So umständlich und zeitraubend diese Filtration zur Feststellung des Endes der Reaction erscheint, so schnell überzeugt man sich in der Praxis, dass mit grosser Sicherheit und rasch bei einiger Uebung gute Resultate erhalten werden.

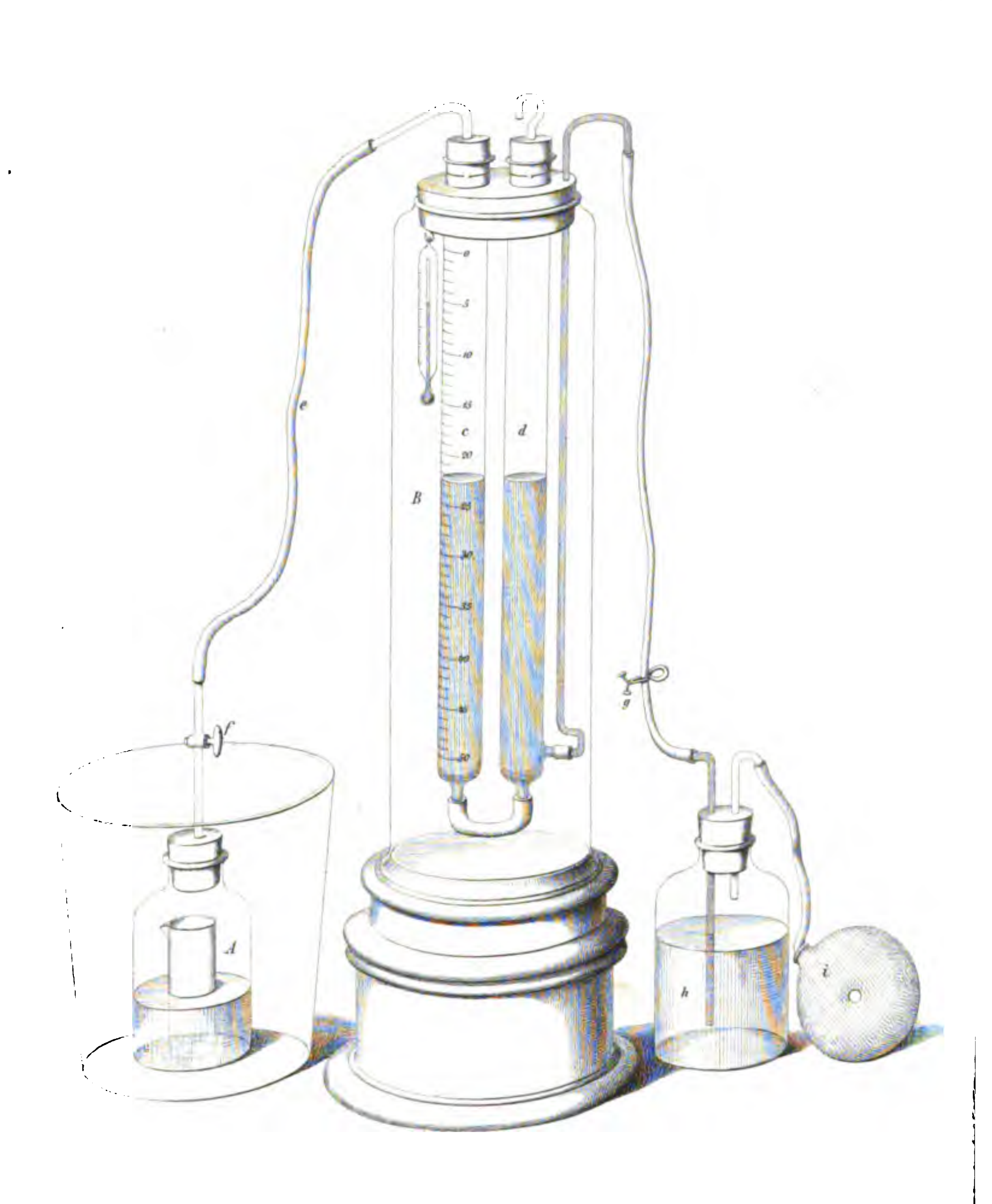
Zur Auffindung des Chinins im Urin. Nach Vitali*) macht man zu genanntem Zweck den Urin mit Ammon alkalisch und schüttelt mit Aether, wobei das Chinin in den Aether übergeht. Es genügen nach dem Verf. 8—10 CC. Harn und 5—6 CC. Aether. Der Aether wird sodann abgegossen und nach Zusatz von einem Tröpfchen Salzsäure verdunstet. Der kaum sichtbare Rückstand wird mit einigen Tropfen Chlorwasser aufgenommen und Ammon zugesetzt, worauf die bekannte Grünfärbung eintritt. E. Salkowski, welcher sich der angegebenen Methode schon seit Jahren bedient, bemerkt, dass bei kleineren Quantitäten das Verfahren doch im Stiche lasse. Die Empfindlichkeit wird nach S. bedeutend gesteigert, wenn man den beim Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand auflöst, mehrmals mit Ammon alkalisch macht und mit Aether schüttelt etc.

*) Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1874, pag. 718.

Sachregister.

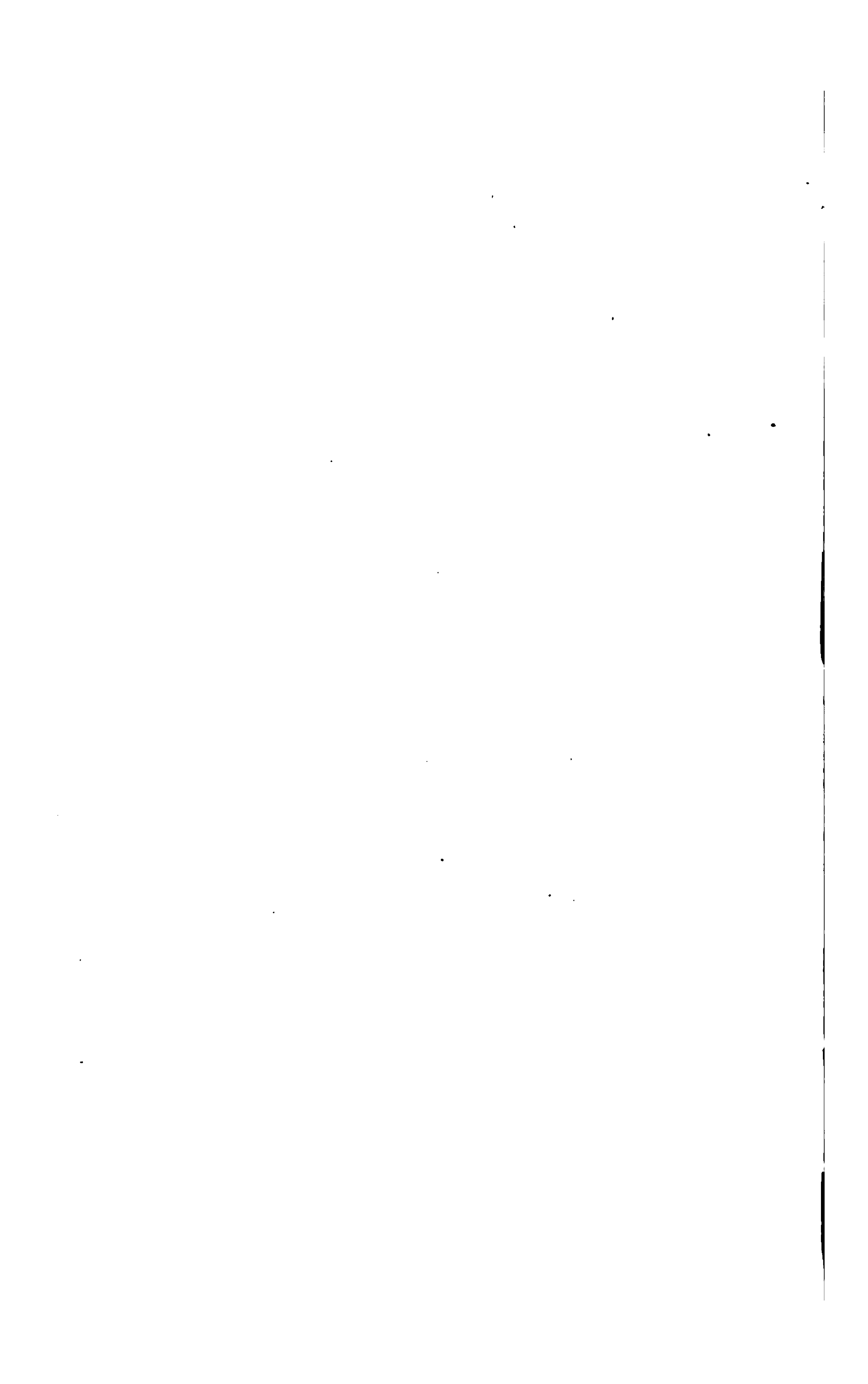
(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen.)

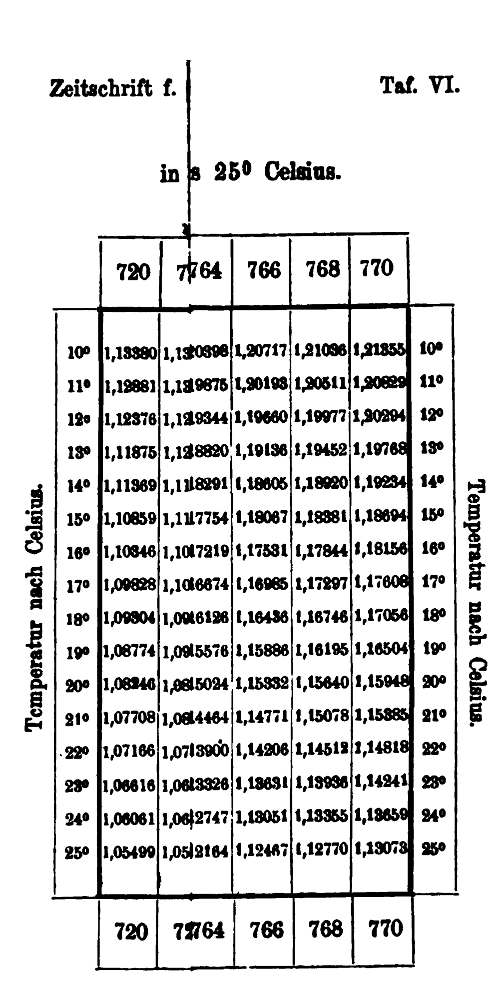
Autorenregister.



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt.

C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.





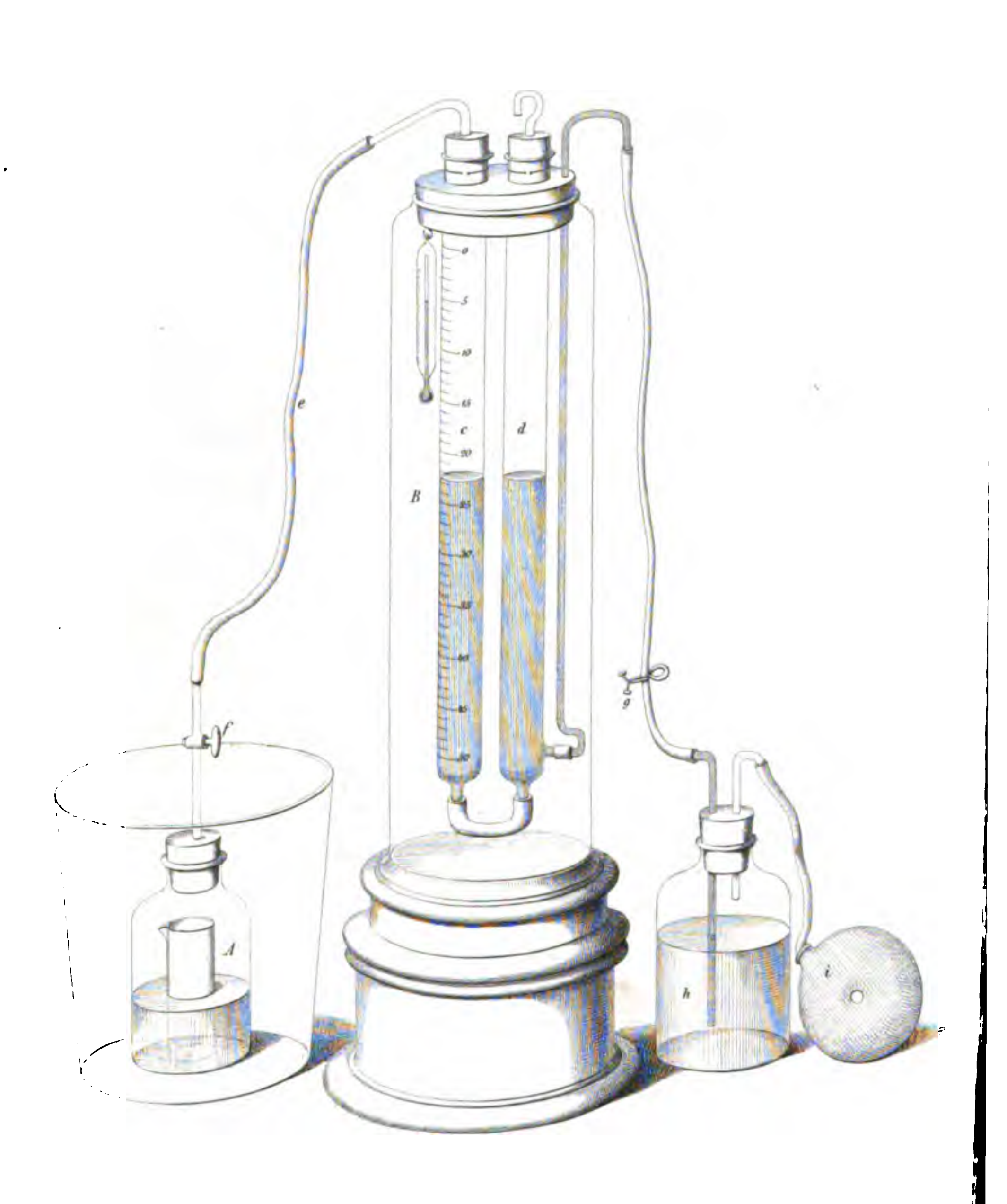
in s 25⁰ Celsius.

Temperatur nach Celsius.	720	7764	766	768	770	Temperatur nach Celsius.
10°	1,13380	1,1320398	1,20717	1,21036	1,21355	10°
11°	1,12881	1,1219875	1,20193	1,20511	1,20829	11°
12°	1,12376	1,1219344	1,19660	1,19977	1,20294	12°
13°	1,11875	1,1218820	1,19136	1,19452	1,19768	13°
14°	1,11369	1,1118291	1,18605	1,18920	1,19234	14°
15°	1,10859	1,1117754	1,18067	1,18381	1,18694	15°
16°	1,10346	1,1017219	1,17531	1,17844	1,18156	16°
17°	1,09828	1,1016674	1,16985	1,17297	1,17608	17°
18°	1,09304	1,0916126	1,16436	1,16746	1,17056	18°
19°	1,08774	1,0915576	1,15886	1,16195	1,16504	19°
20°	1,08246	1,0815024	1,15332	1,15640	1,15948	20°
21°	1,07708	1,0814464	1,14771	1,15078	1,15385	21°
22°	1,07166	1,0713900	1,14206	1,14512	1,14818	22°
23°	1,06616	1,0613326	1,13631	1,13936	1,14241	23°
24°	1,06061	1,0612747	1,13051	1,13355	1,13659	24°
25°	1,05499	1,0512164	1,12467	1,12770	1,13073	25°
	720	72764	766	768	770	

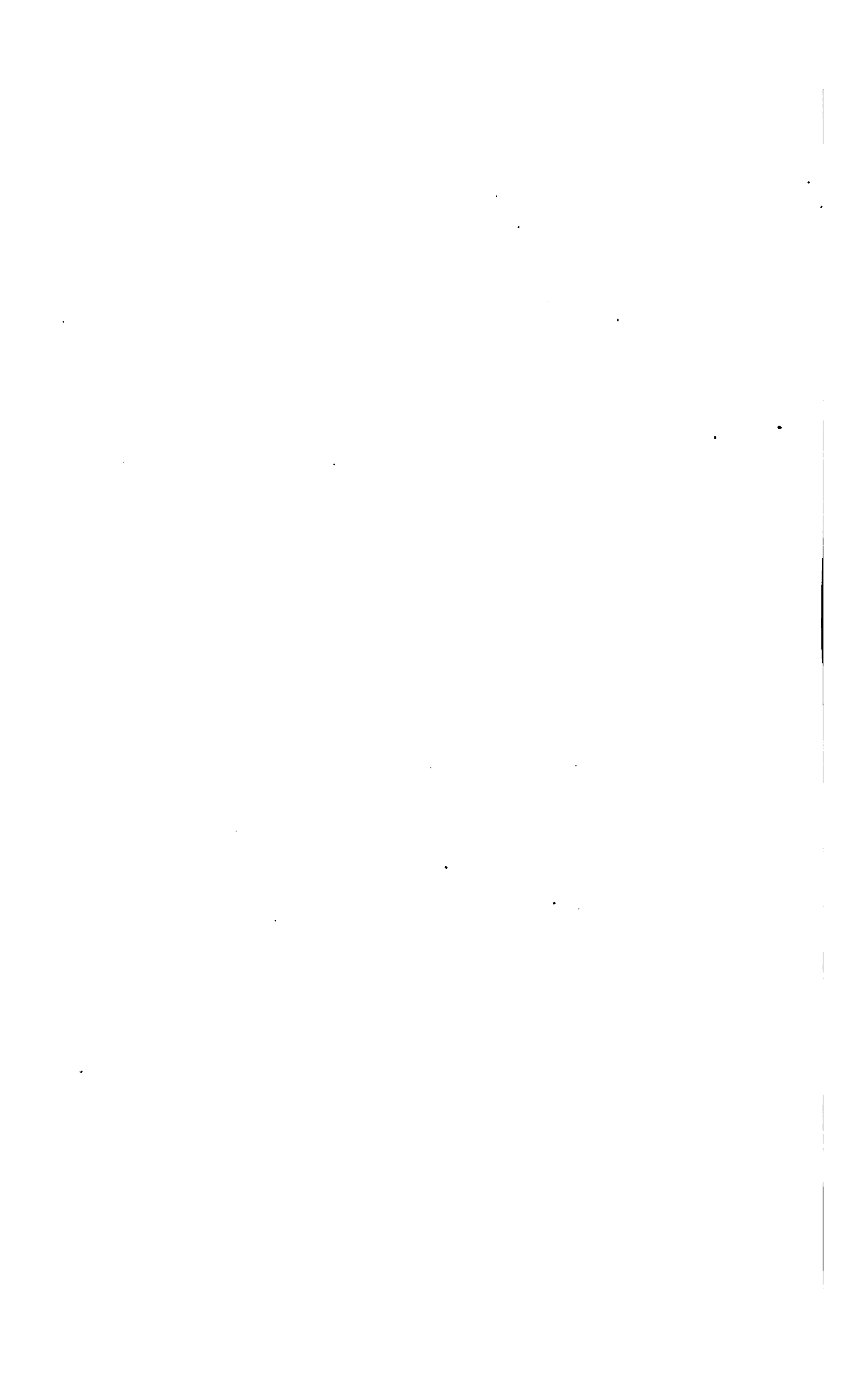
in 60 CC. r Stärke, dass 50 CC.

Entwickelt . . .	21	22	23	24	25
Absorbirt	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
Entwickelt . . .	46	47	48	49	50
Absorbirt	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
Entwickelt . . .	71	72	73	74	75
Absorbirt	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91
Entwickelt . . .	96	97	98	99	100
Absorbirt	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

Autorenregister.



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt. C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.



in s 25° Celsius.

	720	7	764	766	768	770	
10°	1,13380	1,12	0398	1,20717	1,21036	1,21355	10°
11°	1,12881	1,12	9875	1,20193	1,20511	1,20829	11°
12°	1,12376	1,12	9344	1,19660	1,19977	1,20294	12°
13°	1,11875	1,12	8820	1,19136	1,19452	1,19768	13°
14°	1,11369	1,11	8291	1,18605	1,18920	1,19234	14°
15°	1,10859	1,11	7754	1,18067	1,18381	1,18694	15°
16°	1,10346	1,10	7219	1,17531	1,17844	1,18156	16°
17°	1,09828	1,10	6674	1,16985	1,17297	1,17608	17°
18°	1,09304	1,09	6126	1,16436	1,16746	1,17056	18°
19°	1,08774	1,09	5576	1,15886	1,16195	1,16504	19°
20°	1,08246	1,08	5024	1,15332	1,15640	1,15948	20°
21°	1,07708	1,08	4464	1,14771	1,15078	1,15385	21°
22°	1,07166	1,07	3900	1,14206	1,14512	1,14818	22°
23°	1,06616	1,06	3326	1,13631	1,13936	1,14241	23°
24°	1,06061	1,06	2747	1,13051	1,13355	1,13659	24°
25°	1,05499	1,05	2164	1,12467	1,12770	1,13073	25°
	720	72	764	766	768	770	

Temperatur nach Celsius. — Temperatur nach Celsius.

in 60 CC. r Stärke, dass 50 CC.

Entwickelt . . .	21	22	23	24	25
Absorbirt	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
Entwickelt . . .	46	47	48	49	50
Absorbirt	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
Entwickelt . . .	71	72	73	74	75
Absorbirt	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91
Entwickelt . . .	96	97	98	99	100
Absorbirt	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS UND DER PHARMACEUTISCHEN LEHRANSTALT ZU WIESBADEN, PROFESSOR DER CHEMIE, PHYSIK UND TECHNOLOGIE AM LANDWIRTHSCHAFTLICHEN INSTITUTE DASELBST.

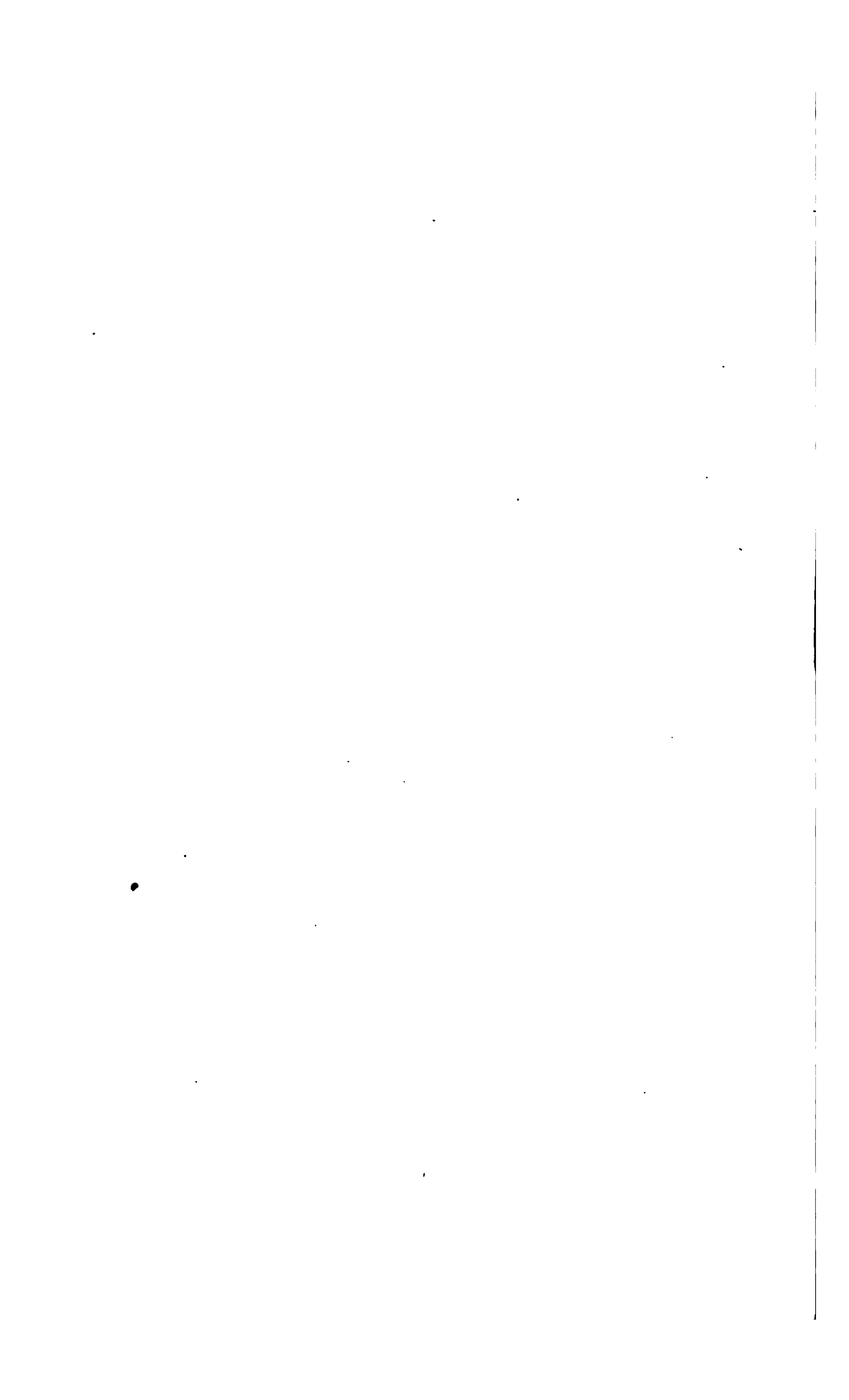
VIERZEHNTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND DREI LITHOGR. TAFELN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1875.



Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von H. Fresenius.

III. Chemische Analyse organischer Körper. Von **C. Neubauer.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden. Von C. Neubauer.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden. Von C. Neubauer.

Maassanalytische Bestimmung der Molybdänsäure.

Von

Aug. Werncke.

Die Analyse der molybdänsauren Salze ist mit solchen Schwierigkeiten verbunden, wenn es sich um eine directe Bestimmung der Molybdänsäure handelt, dass man es lieber vorzieht, die Säure aus der Differenz zu bestimmen, als sich einer der unsicheren und zeitraubenden Methoden zu bedienen. Die Differenzbestimmungen geben in der Regel immer genauere Resultate; so dass Ullik in seiner umfassenden Arbeit über die Molybdänsalze*) auf eine directe oder überhaupt auf eine quantitative Bestimmung der Molybdänsäure verzichtet und nur alle andern Bestandtheile mit grösster Genauigkeit zu ermitteln sucht, da alle seine Versuche eine sichere Methode aufzufinden erfolglos geblieben. Nur bei den Ammoniaksalzen erhält man die Molybdänsäure direct aus dem Glührückstand. Bei dieser Unzuverlässigkeit der Methode nun wäre eine weniger zeitraubende und sichere Bestimmung der Molybdänsäure sehr wünschenswerth. Eine Angabe von Pisani scheint den Weg, welchen man einzuschlagen hat, anzudeuten. Pisani macht nämlich die Angabe**), dass er bei Versuchen die Molybdänsäure durch Zink und Salzsäure zu reduciren und mittelst einer Lösung von übermangansaurem Kali, deren Gehalt bekannt, zu titriren, gute Resultate erhalten habe. Die Methode ist gestützt auf die Annahme, dass bei der Reduction das Sesquioxyd resultire. Leider fehlen die Zahlenbelege. Während die Existenz eines Sesquioxyds mit Sicherheit bewiesen worden durch die Arbeiten von Svanberg und Struve, Kobell und Blomstrand, ist über das Reductionsproduct durch Zink und eine Säure nur ein Versuch mitgetheilt worden.

---

*) Wiener Acad. Berichte LV. 2, pag. 767 (1867).

**) Compt. rend. 59, 301 (1864); diese Zeitschrift 4, 420.

Rammelsberg hat diesen Versuch ausgeführt und gibt in seiner Arbeit „Ueber die niedern Molybdänoxyde*)“ die Zahlenbelege.

Er benutzte ein Ammoniaksalz, welches 82,36 pCt. Molybdänsäure enthielt. — 2,194 Gramm, in Wasser gelöst, wurden mit Zink und Salzsäure behandelt und gaben eine dunkelbraune Flüssigkeit. Diese wurde auf ein bestimmtes Volum verdünnt und abgemessene Mengen mittelst übermangansauren Kalis titrirt. 169 CC. Chamäleonlösung = 0,3044 Gramm Sauerstoff wurden zur Wiederoxydation verbraucht.

2,194 Gramm Ammonsalz entsprechen 1,807 Molybdänsäure gleich 0,6196 Sauerstoff. Die Hälfte ist 0,3098 Gramm. Diese Zahl entspricht sehr nahe der verbrauchten Menge Sauerstoff. Hieraus kann man als Endproduct der Reduction das Sesquioxyd annehmen.

Für 100 Th. MoO_3:

			Gefunden
Mo	= 66,66		
O	= 33,33	$^1/_2$ = 16,66	16,85.

Diese Zahlen beziehen sich auf 96 als Atomgewicht des Molybdäns. Die Zahlen von Rammelsberg sind für 46 nach der ältern Annahme berechnet. —

Nach dieser Angabe wäre die Grundlage zu einer quantitativen Bestimmung eine sehr günstige. Es fragt sich nun, ob das Endproduct der Reduction ein constantes ist, und wie genau die Bestimmung durch übermangansaures Kali ausfällt. Diese Fragen sind in dieser Untersuchung zu beantworten gesucht.

In den folgenden Versuchen ist das gewöhnliche Ammoniaksalz benutzt worden. Dieses wurde aus Gelbbleierz auf folgende Weise dargestellt:

Gelbbleierz wurde durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, bis das ausgeschiedene schwefelsaure Blei rein weiss war. Es resultirte eine schön dunkelblau gefärbte consistente Masse, welche durch viel Wasser verdünnt schwefelsaures Blei abschied. Filtrirt und zur Oxydation des blauen Oxydes mit etwas Salpetersäure versetzt, fiel beim Abdampfen die Molybdänsäure heraus. Sie wurde abfiltrirt, ausgewaschen und in Ammoniakflüssigkeit gelöst. Das Salz liess sich durch öfteres Umkrystallisiren rein darstellen. Es war vollständig frei von Phosphorsäure. Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen werden unten angegeben werden.

Es sei hier einer Beobachtung beim Zersetzen des Gelbbleierzes erwähnt. Träufelt man auf die nach dem Zersetzen erhaltene blaue Masse

---

*) Pogg. Ann. **127**, 281 (1866); im Auszuge diese Zeitschrift **5**, 203.

Wasser, so werden die benetzten Stellen rein weiss, um an der Luft wieder bald blau zu werden; worauf der Versuch wiederholt werden kann.

Die Erscheinung ist wohl identisch mit der von O. Maschke gemachten Beobachtung*). Er prüfte die von Schönn**) mitgetheilte Reaction der Schwefelsäure auf Molybdänsäure, dass nämlich beim Erhitzen dieser beiden Säuren sich eine schön blaue Färbung zeige. Maschke fand, dass durch Erhitzen Entfärbung stattfinde, durch Erkalten die blaue Farbe wieder hervortrete. Ebenso entfärbend wirke Wasser. Er nimmt an, dass ein schwefelsaures Molybdänoxyd gebildet werde, das nur bei einem gewissen Wassergehalt und bei niederer Temperatur die blaue Farbe zeige. Eine Blaufärbung haben Beide auch gefunden beim Erhitzen einer durch Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Molybdänsäure, welcher etwas Zucker zugesetzt worden. —

Diese beiden blauen Verbindungen sind auseinander zu halten, denn sie zeigen wesentlich verschiedene Eigenschaften. Bei der durch Zucker hervorgerufenen blauen Farbe findet offenbar ein Reductionsprocess statt, denn die Verbindung verhält sich gegen Reagentien wie die durch nasc. Wasserstoff reducirte Molybdänsäure. Hier, bei der Behandlung mit Zucker, kann als Säure Salzsäure oder Schwefelsäure benutzt werden, während bei der Reaction von Schönn durch Salzsäure Entfärbung eintritt. Das oben angeführte wiederholte Blauwerden des zersetzten durch Wasser entfärbten Gelbbleierzes beruht wohl auf der Thatsache, dass ein gewisser Wassergehalt die Reaction bedinge. Die Masse war warm, ein Theil des entfärbenden Wassers verdampfte und liess die blaue Farbe wieder hervortreten. Dass ein bestimmter Wassergehalt eine wesentliche Bedingung ist, beweist der Umstand, dass eine durch Wasser entfärbte Lösung, mit starkem Alkohol versetzt, die blaue Farbe wieder annimmt. Ebenso tritt diese wieder ein, wenn ein Theil des hinzugefügten Wassers durch Kochen verdampft ist. —

Das benutzte Ammoniaksalz, $3\,[NH_4]_2\Theta$, $7\,Mo\Theta_3 + 4\,H_2\Theta$, enthält 81,55 pCt. Molybdänsäure. Den Berechnungen ist dieser theoretisch verlangte Procentgehalt zu Grunde gelegt, obgleich die Analyse durchschnittlich 81,34 pCt. ergab. Es folgen hier die angestellten Versuche.

---

*) Diese Zeitschrift 12, 383.

**) Diese Zeitschrift 8, 379.

1) 0,2676 Grm. Molybd. Amm. = 0,2182 $Mo\Theta_3$, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten zur Oxydation 3,22 CC. Manganlösung. (1 CC. = 0,0010647 disponiblen Sauerstoff.)
0,02182 $Mo\Theta_3$ brauchten 0,0034283 Θ = 15,71 pCt.

2) 6,0931 Grm. Molybd. Amm. = 4,9689 $Mo\Theta_3$ in 100 CC. aq. gelöst. 20 CC. abgehoben und reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 14,6 Manganlösung (1 CC. = 0,0010697 disp. Sauerstoff).
0,099378 $Mo\Theta_3$ brauchten 0,0156711 Θ = 15,76 pCt.

3) Von der Lösung 2) 20 CC. ebenso behandelt. 10 CC. = 0,099378 $Mo\Theta_3$ brauchten 14,70 CC. Manganlösung = 0,0157245 Θ = 15,82 pCt.

Es lag bei diesen Versuchen die Absicht vor, eine Lösung von bestimmtem Gehalt zu bereiten und gewisse Mengen zur Reduction abzuheben. Doch wurde die Lösung bald trübe, auch auf Zusatz einer Säure. Es musste daher das Salz zu jedem Versuch besonders abgewogen werden. —

4) 1,8734 Grm. Molybd. Amm. = 1,5277 Grm. $Mo\Theta_3$, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 25,2 CC. Manganlösung (1 CC. = 0,00096104 Θ).
0,15277 $Mo\Theta_3$ brauchten 0,0242!82 Θ = 15,85 pCt.

5) 1,7676 Grm. Molybd. Amm. = 1,4414 Grm. $Mo\Theta_3$, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 24,0 CC. Manganlösung (1 CC. = 0,00095418 Θ).
0,14414 $Mo\Theta_3$ brauchten 0,0229003 Θ = 15,88 pCt.

6) 1,2132 Grm. Molybd. Amm. = 0,9893 Grm. $Mo\Theta_3$, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 16,34 CC. Manganlösung. (Concentration wie in 5.)
0,09893 $Mo\Theta_3$ brauchten 0,0155913 Θ = 15,75 pCt.

7) 1,1151 Grm. Molybd. Amm. = 0,90936 Grm. $Mo\Theta_3$, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 15,0 CC. Manganlösung. (Concentration wie in 5.)
0,090936 $Mo\Theta_3$ brauchten 0,0143127 Θ = 15,73 pCt.

8) 0.8771 Grm. Molybd. Amm. = 0,71527 $Mo\Theta_3$, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 9,83 CC. Manganlösung (1 CC. = 0,00115038 Θ).
0,071527 $Mo\Theta_3$ brauchten 0,0113082 Θ = 15,80 pCt.

9) 1,3868 Grm. Molybd. Amm. = 1,1309 $Mo\Theta_3$, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 15,6 CC. Manganlösung. (Concentration wie in 8). 0,11309 $Mo\Theta_3$ brauchten 0,0179459 Θ = 15,86 pCt.

10) 1,8091 Grm. Molybd. Amm. = 1,4753 MoO_3, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 27,8 CC. Manganlösung (1 CC. = 0,00083595 O).
0,14753 MoO_3 brauchten 0,0232394 O = 15,75 pCt.

11) 0,6263 Grm. Molybd. Amm. = 0,5107 MoO_3, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 5,9 CC. Manganlösung (1 CC. = 0,0013849 O).
0,05107 MoO_3 brauchten 0,0081709 O = 15,99 pCt.

12) 0,6138 Grm. Molybd. Amm. = 0,5005 MoO_3, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 5,85 CC. Manganlösung (Concentration wie in 11).
0,05005 MoO_3 brauchten 0,0081016 O = 16,18 pCt.

13) 0,6421 Grm. Molybd. Amm. = 0,5236 Grm. MoO_3, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 6,0 CC. Manganlösung (Concentration wie in 11).
0,05236 MoO_3 brauchten 0,0083094 O = 15,86 pCt.

14) 1,2499 Grm. Molybd. Amm. = 1,0193 Grm. MoO_3, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 11,7 CC. Manganlösung (Concentration wie in 11).
0,10193 MoO_3 brauchten 0,0162033 O = 15,89 pCt.

15) 1,2644 Grm. Molybd. Amm. = 1,0311 Grm. MoO_3, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 16,45 CC. Manganlösung (1 CC. = 0,00099606 O).
0,10311 MoO_3 brauchten 0,0163851 O = 15,89 pCt.

16) 1,2575 Grm. Molybd. Amm. = 1,0255 Grm. MoO_3, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 16,2 CC. Manganlösung (Concentration wie in 15).
0,10255 MoO_3 brauchten 0,0161361 O = 15,73 pCt.

17) 1,8031 Grm. Molybd. Amm. = 1,4704 Grm. MoO_3, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 23,2 CC. Manganlösung (Concentration wie in 15).
0,14704 MoO_3 brauchten 0,0231086 O = 15,71 pCt.

18) 0,2762 Grm. Molybd. Amm. = 0,2252 Grm. MoO_3, reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 6,0 CC. Manganlösung (1 CC. = 0,00059930 O).
0,02252 MoO_3 brauchten 0,003558 O = 15,79 pCt.

Pisani und Rammelsberg reducirten die Molybdänsäure durch Zink und Salzsäure. Da jedoch bei Anwendung letzterer Säure sich der

Uebelstand einstellt, dass bei der Wiederoxydation durch Uebermangansäure in Folge einer secundären Reaction sich Chlor entwickelt, dieses aber das Resultat wesentlich beeinträchtigt, so wurde statt der Salzsäure Schwefelsäure benutzt.

Die Reduction wurde in einem kleinen langhalsigen Ballon vorgenommen. Um die Entwickelung des Wasserstoffs gleichmässig zu erhalten, wurde ein Stückchen Platindraht mit dem Zink in Berührung gebracht. Es fand sofort eine Farbenveränderung statt und zwar mit fortschreitender Reduction folgendermaassen:

Blau, grün, gelb, rothbraun, grün (olivengrün). Diese Reihenfolge fand bei jedem Versuch stets in derselben Weise statt. Die letzte grüne Farbe ist ziemlich charakteristisch und lässt den Endpunkt der Reduction leicht erkennen. Eine weitere Farbenänderung wurde nicht beobachtet, obgleich die Reduction noch mehrere Stunden fortgesetzt wurde, sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme.

Die reducirte Lösung wurde mit luftfreiem Wasser auf 100 CC. verdünnt und zu jedem Titrirversuch bestimmte Mengen abgehoben. Die Oxydation geht glatt vor sich, wobei wieder eine Reihe von Farbenänderungen stattfindet. Die Lösung wird immer heller, bis ein Tropfen der Manganlösung im Ueberschuss zugesetzt das Ende der Oxydation scharf und sicher anzeigt.

Ein grosser Uebelstand bei der Reduction ist, dass man das Ende derselben durch keine chemische Reaction nachweisen kann. Auch ist das Färbungsvermögen der entstehenden Oxyde ein so intensives, dass der Uebergang von einer Farbe in die andere nicht scharf beobachtet werden kann. Doch trat bei allen Versuchen nach einiger Zeit eine grüne Farbe hervor, welche einer weiteren Veränderung nicht mehr unterworfen war. Diese Farbe lässt sich leicht erkennen und nach ihr das Ende der Reduction bestimmen. Diese ward sicherheitshalber noch eine Zeit lang weiter fortgeführt, oft stundenlang. Eine bestimmte Zeit, in welcher die Operation vollendet, anzugeben ist nicht gut möglich, da die Zeitdauer durch die verschiedensten Ursachen bedingt wird: durch Intensität der Wasserstoffentwickelung, Wärme, Grad der Verdünnung u. s. w. Ebenso kann die zugesetzte Menge Säure keinen Vergleichungspunkt abgeben aus ähnlichen Gründen. Es wurde gleich anfangs soviel Schwefelsäure hinzugefügt, um bei der Reduction das entstehende Oxyd in Lösung zu erhalten und auch für die nachfolgende Oxydation zu genügen. Ueber die Reduction in der Wärme lässt sich anführen, dass sie

schneller erfolgte, auf das Endproduct aber ohne Einfluss war. Die Reduction wurde $3^1/_2$—5 Stunden fortgeführt, obgleich schon nach 1—2 Stunden der Farbe nach zu urtheilen die Einwirkung beendet war. Bei einigen Versuchen wurde bald nach Eintreten der grünen Farbe titrirt, doch ergab sich dasselbe Resultat, wie bei noch stundenlang fortgeführter Reduction.

Pisani benutzte zur Verdünnung der reducirten Lösung ausgekochtes Wasser, um einen Fehler, welcher durch die oxydirende Wirkung der aufgelösten Luft entstehen könnte, zu vermeiden. Aus demselben Grunde wurde während der Reduction der Ballon durch einen Kork geschlossen, durch den ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr geführt war. Beide Vorsichtsmaassregeln sind auch hier angewandt worden.

Wie schnell die Luft auf das gebildete Oxyd einwirkt, zeigen nachstehende Versuche, bei welchen die Lösung in einem kleinen 100 CC. haltenden Ballon mit engem Halse dem Zutritt der Luft ausgesetzt war. Es zeigte sich bereits nach einer Viertelstunde eine Aenderung der Farbe. Es wurden nach gewissen Zeiträumen bestimmte Mengen abgehoben und titrirt.

Beim Versuch 8) hatten verbraucht:

10 CC. 9,83 CC. Manganlösung = 15,80 pCt. Sauerstoff.

Nach $^3/_4$stündiger Einwirkung der Luft:

10 CC. 9,7 CC. Manganlösung = 15,60 pCt. Sauerstoff.

Nach $^3/_4$ Stunden 10 CC. 9,6 CC. « = 15,44 pCt. «

Versuch 10) brauchte für

	10 CC.	27,8 CC.	Manganlösung	= 15,78 pCt.	«
Nach $^3/_4$ Stunden	«	27,4 «	«	= 15,52 pCt.	«
« $^1/_2$ «	«	27,3 «	«	= 15,46 pCt.	«
« $^1/_2$ «	«	27,0 «	«	= 15,29 pCt.	«
« $^1/_2$ «	«	26,8 «	«	= 15,18 pCt.	«

Bei diesen Zahlen sieht man, dass bei der nur kurze Zeit in Anspruch nehmenden Operation des Titrirens der hierbei entstehende Fehler unberücksichtigt bleiben kann, man jedoch so schnell als möglich beim Titriren zu verfahren hat. —

Beim längeren Stehen an der Luft nimmt die Flüssigkeit wieder die braunrothe Färbung an, welche bald hell weinroth wird, alsdann ein Oxyd von blaugrüner Farbe fallen lässt, während die drüber stehende Flüssigkeit wasserhell ist und Molybdänsäure gelöst enthält.

Aus der zur Wiederoxydation verbrauchten Sauerstoffmenge ergibt sich, dass die Reduction stets bis zu einer bestimmten Stufe gegangen war. Die grösste Differenz für den verbrauchten Sauerstoff beträgt

0,28 pCt., wobei der Versuch 12) nicht berücksichtigt ist, da er den 17 anderen Versuchen gegenüber als fehlerhaft ausgeschlossen werden muss. Die Zusammensetzung der Molybdänsäure ist:

Mo = 66,66.
Θ = 33,33 $^1/_2$ = 16,66.

Diese Zahl 16,66 ist nie erreicht worden, sondern beträgt durchschnittlich 15,81, etwa 0,85 pCt. zu wenig. Das Sesquioxyd ist daher nicht erhalten worden. Rammelsberg hat in dem einen von ihm angestellten Versuch 16,85 pCt. Sauerstoff verbraucht. Da er zur Reduction als Säure Salzsäure gebrauchte, so liesse sich die Differenz vielleicht erklären durch die Einwirkung des beim Titriren sich entwickelnden Chlors. Auch besass die Flüssigkeit bei Rammelsberg eine andere Farbe. Er nennt sie «braun» und später bei der Reduction der Molybdänsäure durch metallisches Molybdän pag. 286 sagt er, dass die Flüssigkeit «braunroth» sei und der durch Zink und Salzsäure erhaltenen vollkommen gleiche. Bei den hier angestellten Versuchen nahm die Flüssigkeit allerdings auch eine braunrothe Farbe an, diese aber ging nach und nach in eine grüne über. Die angewandten Säuren sind zwar verschieden, doch zeigte sich bei Anwendung von Salzsäure ein gleicher Uebergang von Braunroth in Grün. Die rothe Lösung enthielt demnach ein höheres Oxyd, als die grüne und dennoch ist bei Rammelsberg die Reduction weiter gegangen als hier. Es müsste demnach bei weiterer Einwirkung des Wasserstoffs sowohl weitergehende Reduction, als auch abermalige Aenderung der Farbe eintreten. Dass aber weder das Eine, noch das Andere geschehen, beweisen die Versuche. Bei einem Versuche wurde die braunrothe Flüssigkeit titrirt. Es ergab sich als verbrauchte Sauerstoffmenge 14,40 pCt. —

Die Molybdänsäure enthält 33,33 pCt. Sauerstoff. Durch Reduction sind ihr 15,81 pCt. entzogen worden. Das entstandene Oxyd enthält also auf 66,66 Th. Molybdän:

33,33 — 15,81 = 17,52 Th. Sauerstoff.

Procentisch berechnet ergibt sich:

Mo = 79,18
Θ = 20,82
100,00

Das Sesquioxyd verlangt:

Mo = 80,00
Θ = 20,00
100,00

Letzteres hat demnach 0,82 pCt. Sauerstoff weniger, als das hier erhaltene, was sich nicht anders erklären lässt, als dass stets ein gewisser Theil der Molybdänsäure sich der Reduction entzieht, ob durch Bildung eines Doppelsalzes oder einfach auf mechanische Weise lässt sich nicht entscheiden.

Berechnet man für die gefundenen Zahlen eine Formel, so gelangt man zu der sehr complicirten:

$$Mo_{12}\Theta_{19},$$

welche sich dem Sesquioxyd sehr nähert. Sie verlangt:

$$Mo = 79{,}13.$$
$$\Theta = 20{,}87.$$

Die Zahlen stimmen mit den erhaltenen sehr gut überein.

3 Aequivalent Uebermangansäure entsprechen bei Annahme des Sesquioxyds 10 Aequivalenten Molybdänsäure. 1 Grm. zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs entspricht nach der Formel $Mo_2\Theta_3$, 6 Grm. Molybdänsäure. Nach der Formel $Mo_{12}\Theta_{19}$, 1 Grm. Sauerstoff = 6,3529 Grm. Molybdänsäure. Berechnet man hiernach die gefundenen Mengen Molybdänsäure, so erhält man folgende Zahlen:

	A		B	C	$^A/_C$ 100.	
Nummer des Versuchs.	Zum Versuch genommene Menge Molybdänsäure.	Zur Oxydation verbrauchte Sauerstoffmenge.	Molybdänsäure der verbrauchten Sauerstoffmenge nach der Formel $Mo_2\Theta_3$	Molybdänsäure der verbrauchten Sauerstoffmenge nach der Formel $Mo_{12}\Theta_{19}$	Molybdänsäure gefunden für die Formel $Mo_{12}\Theta_{19}$ in Procenten.	Verbrauchter Sauerstoff in Procenten.
1	0,2182	0,034283	0,2057	0,2177	99,77	15,71
2	0,9937	0,156711	0,9402	0,9955	100,1	15,76
3	0,9937	0,157245	0,9434	0,9995	100,5	15,82
4	1,5277	0,242182	1,4530	1,5385	100,7	15,85
5	1,4414	0,229003	1.3740	1,4548	100,9	15,88
6	0,9893	0,155913	0,9354	0,9905	100,1	15,75
7	0,9093	0,143127	0,8587	0,9092	99,98	15,73
8	0,7152	0,113082	0,6785	0,7183	100,4	15,80
9	1,1309	0,179459	1,0767	1,1400	100,8	15,86
10	1,4753	0,232394	1,3943	1,4763	100,0	15,75
11	0,5107	0,081709	0,4902	0,5190	101,6	15,99
12	0,5236	0,083094	0,4985	0,5278	100,7	15,86
13	1,0193	0,162033	0,9722	1,0293	100,9	15,89
14	1,0311	0,163851	0,9831	1,0409	100,9	15,89
15	1,0255	0.161361	0,9681	1,0251	99,96	15,73
16	1,4704	0,231086	1,3865	1,4680	99,83	15,71
17	0,2252	0,035580	0,2134	0,2260	100,3	15,79
			Im Durchschnitt		100,4	15,81

Obgleich der Procentgehalt der verbrauchten Sauerstoffmenge eine Differenz von nur 0,18, einmal 0,28 hat, so gehen doch die Zahlen für die gefundenen Mengen Molybdänsäure bedeutend weiter auseinander. Sie differiren von — 0,0024 bis + 0,0134 Grm. oder procentisch von 99,77 bis 100,9, einmal 101,6. Im Durchschnitt ergibt sich ein Plus von 0,0045 Grm. oder 0,4 pCt.

Diese Zahlen zeigen, dass die maassanalytische Methode mittelst übermangansauren Kalis doch nicht so wünschenswerthe Resultate liefert, wie sich nach der Angabe von Pisani und dem Versuch von Rammelsberg erwarten liess.

Es folgen hier einige Versuche zur Bestimmung der Molybdänsäure nach dieser Methode. Das zu analysirende Salz war phosphormolybdänsaures Ammon:

$$3\,[NH_4]_2\Theta,\ P_2\Theta_5,\ 5\,MoO_3 + 7\,H_2\Theta.$$

Das Salz wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure versetzt. Es fiel sofort das bekannte gelbe Salz heraus. Auf Zusatz von Zink entstand sofort Blaufärbung und klare Lösung. Der weitere Verlauf stimmt vollkommen mit den obigen Versuchen überein.

1) 0,5170 Grm. Salz wurden reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 8,55 CC. Manganlösung (1 CC. = 0,000593 disponiblen Sauerstoff). Die verbrauchte Sauerstoffmenge 0,005070, entspricht 0,03221 MoO_3 = 62,30 pCt.

2) 0,6616 Grm. Salz reducirt. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 11 CC. Manganlösung (Concentration wie in 1) = 0,006523 Θ entsprechend 0,04144 MoO_3 = 62,63 pCt.

Im Mittel gefunden:	Die Formel verlangt:
62,46.	62,93.

Zur Reduction statt der Schwefelsäure Salzsäure benutzt, gab stark differirende Zahlen. Die Farbenänderung ging ebenso vor sich wie bei der Reduction durch Zink und Schwefelsäure; doch war die Endfarbe weniger charakteristisch. Es wurden verbraucht zur Wiederoxydation 15,62—16,70 pCt. Sauerstoff, woraus die geringe Verwendbarkeit der Salzsäure zu einer quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure erhellt.

Um möglicherweise die Reduction doch bis zum Sesquioxyd zu treiben, wurde die Lösung von molybdänsaurem Ammon der Einwirkung von festem Natriumamalgam unterworfen. Die Gasentwickelung ging stürmisch vor sich, doch bezeichnete den Endpunkt der Reduction eine graugrüne Farbe, welche sich nicht weiter veränderte.

1) 1,0619 Grm. Molybd. Amm. = 0,8659 Grm. $\mathrm{Mo}\Theta_3$. 3 Stunden der reducirenden Wirkung des Amalgams unterworfen. Auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. brauchten 8,9 CC. Manganlösung (1 CC. = 0,001174 Θ). 0,08659 Grm. $\mathrm{Mo}\,\Theta_3$ brauchten 0,010448 Θ = 12,06 pCt.

2) 1,0685 Grm. Molybd. Amm. = 0,08713 Grm. $\mathrm{Mo}\Theta_3$. $2^1/_2$ Stunden reducirt. 10 CC. brauchten 9,1 CC. Manganlösung (Concentration wie in 1) = 0,010683 Θ = **12,26** pCt.

3) 1,0925 Grm. Molybd. Amm. = 0,8909 Grm. $\mathrm{Mo}\,\Theta_3$. Nach einer $^1/_2$ Stunde die Farbe graugrün. Nach weiteren $2^1/_2$ Stunden keine Farbenänderung wahrgenommen. 10 CC. brauchten 9,9 CC. Manganlösung (1 CC. = 0,0011667 Θ) = 0,0115503 Θ = **12,96** pCt.

4) 1,1069 Grm. Molybd. Amm. = 0,9026 Grm. $\mathrm{Mo}\,\Theta_3$, reducirt. Nach einer $^1/_2$ Stunde die Lösung graugrün. 2 Stunden weiter reducirt. Keine Farbenänderung wahrnehmbar. 10 CC. brauchten 10,0 CC. Manganlösung (Concentration wie in 3) = 0,011667 Θ = **12,92** pCt.

Analyse des molybdänsauren Ammons.

$3\,[\mathrm{NH_4}]_2\Theta,\ 7\,\mathrm{Mo}\Theta_3 + 4\,\mathrm{H_2}\Theta$.

Die Molybdänsäure wurde auf verschiedene Weise zu bestimmen versucht. Das Salz mit frisch ausgeglühtem Bleioxyd geglüht, ergab aus der Gewichtszunahme die Säure. Ebenso liess diese sich bestimmen durch Glühen für sich im Platintiegel. Einer schwachen Rothgluth ausgesetzt verflüchtigt sich Wasser + Ammoniak unter theilweiser Reduction der Molybdänsäure. Das blaue Pulver wurde nicht, wie mehrfach angegeben, mit Salpetersäure befeuchtet, um es zu oxydiren, sondern längere Zeit unter Luftzutritt schwach erhitzt, bis das Gewicht constant blieb. Die erhaltene Säure war weiss mit einer schwach gelblichen Färbung. Der Einwurf, dass sich die Molybdänsäure beim Glühen verflüchtigen könnte, ist, wie auch Ullik bemerkt, vollkommen ungerechtfertigt.

Ein Versuch zur Bestimmung der Säure durch Fällung mit essigsaurem Blei lieferte ein ungünstiges Resultat. Zur Ammoniakbestimmung wurde das Salz mit Natronlauge erhitzt, das entweichende Ammoniak in Salzsäure aufgefangen und als Platinsalmiak gewogen. Nachfolgende Zahlen beziehen sich nicht auf ein Salz, welches bei einmaliger Krystallisation erhalten, sondern auf verschiedene nach derselben Methode dargestellte Mengen.

	Mit Bleioxyd geglüht verloren:		Entsprechend $\mathrm{Mo}\,\Theta_3$
1) 0,880 Grm. molybd. Amm.	= 0,1648 Grm.	= 18,72 pCt.	81,28 pCt.
2) 1,0353 « « «	= 0,1951 «	= 18,84 «	81,16 «

3) 1,3469 Grm. molybd. Amm.	= 0,2493 Grm.	= 18,51 pCt.	81,49 pCt.
4) 0,9380 « « «	= 0,1745 «	= 18,60 «	81,40 «
5) 0,8092 « « «	= 0,1527 «	= 18,87 «	81,13 «
6) 1,0437 « « «	= 0,1955 «	= 18,73 «	81,27 «
Ohne Bleioxyd geglüht verloren:			
7) 0,6375 Grm. molybd. Amm.	= 0,1182 Grm.	= 18,54 pCt.	81,46 pCt.
8) 1,0025 « « «	= 0,1852 «	= 18,47 «	81,53 «
	Im Mittel	= 18,66 pCt.	81,34 pCt.

Durch Fällung mittelst essigsauren Bleis:

0,7625 Grm. molybd. Amm. gaben 1,5702 Grm. molybdänsaures Blei entsprechend 0,6161 MoO_3 = 80,80 pCt.

Ammoniakbestimmung.

1) 1,7884 Grm. molybd. Amm. gaben 1,9077 Platinsalmiak = 0,2221 Ammon $(NH_4)_2O$ = 12,42 pCt.

2) 1,3072 Grm. molybd. Amm. gaben 1,3784 Platinsalmiak = 0,16047 Ammon $(NH_4)_2O$ = 12,27 pCt.

Im Mittel = 12,34 pCt.

	Berechnet:	Im Mittel gefunden:	Nach Ullik:
MoO_3	= 81,55	81,34	81,36
$(NH_4)_2O$	= 12,62	12,34	12,66
$(NH_4)_2O$ + aq.	= 18,45	18,66	—

Phosphormolybdänsaures Ammon.

$3\,[NH_4]_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3 + 7\,H_2O$.

Es ist dieses Doppelsalz von Zenker*) dargestellt worden durch Auflösen des gelben Niederschlags, welchen man erhält aus einer angesäuerten mit Phosphorsäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Ammon, in Ammoniak und Krystallisirenlassen, — oder durch Auflösen von molybdänsaurem Ammon, plus einer kleinen Menge phosphorsauren Ammons in heissem Wasser. Diese Lösung scheidet zuerst das Doppelsalz, dann molybdänsaures Ammon aus. — Später sind die Salze dieser Doppelverbindung dargestellt worden von Debray**).

$$3\,[NH_4]_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3 + 7\,H_2O$$
$$3\,K_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3 + 7\,H_2O$$

*) Journ. f. pr. Ch. 58, 257.

**) Compt. rend. 71, 720.

$$3\,Na_2\Theta, P_2\Theta_5, 5\,Mo\Theta_3 + 7\,H_2\Theta$$
$$3\,Ag_2\Theta, P_2\Theta_5, 5\,Mo\Theta_3 + 7\,H_2\Theta.$$

Hier wurde bei der Darstellung in folgender Weise verfahren. Molybdänsaures Ammon, heiss gelöst mit einer ebenso bereiteten Lösung von phosphorsaurem Ammon versetzt, schied beim Erkalten nur Krystalle von phosphorsaurem Ammon ab. Das ursprüngliche Verhältniss zwischen $P_2\Theta_5$ und $Mo\Theta_3$ in der Lösung war 1 Aequivalent zu 1 Aequivalent.

Ein zweiter Versuch lieferte bei einem Verhältniss von $P_2\Theta_5$ zu $Mo\Theta_3$ wie 1 Aequivalent zu 5 Aequivalent, beim Erkalten Nadeln bis zu Zolllänge. Die Krystallform lässt sich nicht erkennen, doch scheinen sie monoklinische der Gypsform ähnliche Endflächen zu besitzen. Von der Mutterlauge befreit, zwischen Fliesspapier getrocknet, wurde das Salz analysirt.

Zur Bestimmung von Ammoniak und Wasser wurde mit Bleioxyd geglüht. Ammoniak, durch Natronlauge ausgetrieben, in Salzsäure aufgefangen, wurde als Platinsalmiak gewogen. Die Phosphorsäure konnte als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen werden.

1) 0,5841 Grm. Salz gaben 0,6827 Platinsalmiak = 0,07948 $(NH_4)_2\Theta$ = 13,60 pCt.
2) 0,9756 « « « 1,1265 « = 0,1311 = 13,43 «
3) 1,1397 « « « 0,2234 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,14288 Phosphorsäure = 15,53 «
4) 1,4019 « « « 0,2696 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1724 Phosphorsäure = 12,30 «
5) 0,8557 « « « 0,1700 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1087 Phosphorsäure = 12,70 «
6) 0,7292 « « mit Bleioxyd geglüht verloren = 24,51 «

	1	2	3	Im Mittel
$Mo\Theta_3$ =	—	—	—	62,98
$P_2\Theta_5$ =	12,53	12,30	12,70	12,51
$(NH_4)_2\Theta$ =	13,60	13,43	—	13,51
$(NH_4)_2\Theta$ + aq. =	24,51	—	—	24,51

Die von den erhaltenen Krystallen abgegossene Mutterlauge wurde nochmals zur Krystallisation über Aetzkalk gestellt. Es bildeten sich schöne lange säulenförmige Krystalle, welche wie oben angegeben analysirt wurden.

1) 0,2681 Grm. Salz gaben 0,3110 Grm. Platinsalmiak = 0,03620 $(NH_4)_2\Theta$ = 13,50 pCt.

2) 0,4596 Grm. Salz gaben 0,5292 Grm. Platinsalmiak = 0,06161 $(NH_4)_2\Theta$ = **13,40** pCt.

3) 0,8477 « « « 0,1689 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1080 Phosphorsäure = **12,75** «

4) 0,6239 « « « 0,1222 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,07816 Phosphorsäure = **12,52** «

	1	2	Im Mittel
$Mo\Theta_3$ =	—	—	—
$P_2\Theta_5$ =	12,75	12,52	12,63
$(NH_4)_2\Theta$ =	13,50	13,40	13,45

	Berechnet		Gefunden:		Zenker:
$Mo\Theta_3$ =	62,93		62,86		62,65
$P_2\Theta_5$ =	12,41		12,63		12,58
$(NH_4)_2\Theta$ =	13,63	24,65	13,45	24,51	13,50
aq. =	11,02		11,06		11,28

Eine directe Bestimmung der Molydänsäure durch Titriren mittelst übermangansauren Kalis gab im Mittel von 2 Versuchen:

62,46 pCt.

Einfach molybdänsaures Ammoniak.

$(NH_4)_2\Theta, Mo\Theta_3$.

Zur Darstellung von phosphormolybdänsaurem Ammoniak wurden gelöst molybdänsaures Ammon und phosphorsaures Ammon im Verhältniss der Säuren von 5 Aequivalent zu 2 Aequivalent. Mit Ammoniak übersättigt und über Aetzkalk stehen gelassen, schieden sich die bekannten Nadeln des Doppelsalzes aus. Doch begannen nach einigen Tagen sich kleine Blättchen, rosettenförmig gruppirt, auszuscheiden. An die Luft gebracht wurden diese schnell trübe. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigten sich alle als Zwillinge. Die Blättchen, eine kleine Menge, wurden schnell zwischen Fliesspapier trocken gepresst und analysirt.

0,4541 Grm. Salz gaben 1,0094 Platinsalmiak = 0,1175 $(NH_4)_2\Theta$ = **25,87** pCt.

0,4401 « « geglüht verloren 0,1172 Grm. = **26,63** «

Phosphorsäure war in unbestimmbaren Spuren vorhanden.

Die Mutterlauge zur abermaligen Krystallisation hingestellt, gab ein Gemenge von verschiedenen Salzen.

Der Versuch wurde wiederholt und gab beim langsamen Verdampfen über Kalk zuerst Krystalle des Zenker'schen Doppelsalzes, alsdann

schöne Krystalle bis zu einer Grösse eines $1/_2$ Zolls. Wiederum waren es nur Zwillinge von monoklinischem Habitus und ein sehr schön ausgebildeter grosser Drilling. Die Krystalle waren zum Ende hin stark verjüngt und wurden an der Luft schnell trübe. So schnell als möglich abgepresst, wurden die verschiedenen Mengen zur Analyse schnell nach einander abgewogen, um einem Fehler durch Verwittern zu begegnen. Die Mengen zur Bestimmung des Ammoniaks, um einem Entweichen derselben vorzubeugen, wurden mit Salzsäure übergossen.

1) 1.2898 Grm. Salz mit Bleioxyd geglüht verloren 0,3381 Grm. = **26,21** pCt.
2) 0,8889 « « ebenso behandelt verloren 0,2351 Grm. = **26,44** «
3) 0,7646 « « gaben 1,7253 Platinsalmiak = 0,2008 $(NH_4)_2\Theta$ = **26,26** «
4) 0,4472 « « gaben 1,0075 Platinsalmiak = 0,1173 $(NH_4)_2\Theta$ = **26.22** «

Phosphorsäure in Spuren.

Das Salz ist demnach wasserfrei. Berechnet man die Molybdänsäure aus der Differenz, so erhält man 73,72 pCt.

	1	2	Im Mittel	
$Mo\Theta_3$ =	—	—	73,72	
$(NH_4)_2\Theta$ =	26,26	26,22	26,24	26,28
$(NH_4)_2\Theta + aq$ =	26,44	26,21	26,32	

Die hier erhaltenen Zahlen differiren etwas mit den bei der ersten Analyse erhaltenen, was sich wohl erklären lässt durch die äusserst geringe Menge des erhaltenen Salzes und durch einen Ammoniakverlust beim Liegen an der Luft, da hier die Vorsichtsmaassregel das Ammoniak zu binden nicht getroffen war.

Die erhaltenen Zahlen:

$$Mo\Theta_3 = 73,72$$
$$(NH_4)_2\Theta = 26,28$$

stimmen überein mit denen, welche das einfach molybdänsaure Ammoniak verlangt:

$$Mo\Theta_3 = 73,47$$
$$(NH_4)_2\Theta = 26,53.$$

Auch stimmt das schnelle Verwittern mit den bisherigen Angaben über das neutrale Ammoniaksalz. Doch ist einer Zwillingsbildung bisher noch nicht erwähnt worden.

Svanberg und Struve*) bezeichnen die Krystalle, welche sie aus einer mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit übersättigten Lösung durch Alkoholfällung erhielten, als 4seitige Prismen.

Marignac**) beschreibt sie als monoklinisch und gibt Winkelmessungen, doch erwähnt er keiner Zwillingsbildung. Möglicherweise ist diese durch die Gegenwart des phosphorsauren Ammons bedingt.

In einer Arbeit von Elbers***) gibt dieser an, dass aus einer etwas Phosphorsäure enthaltenden Lösung von molybdänsaurem Ammon ein von Phosphorsäure freies Salz sich durch Krystallisation abscheide.

Ebenso Zenker†), dass nach Ausscheidung seines Doppelsalzes, des phosphormolybdänsauren Ammons, molybdänsaures Ammon herauskrystallisire. Beide jedoch charakterisiren dieses Salz nicht näher. —

Dorpat, im September 1874.

Zu A. Sauer's Schwefelbestimmungsmethode ††).

Von

Dr. F. Muck.

Bei sehr häufiger Anwendung dieser expediten Methode zur Schwefelbestimmung in Coaks und Steinkohlen nahm ich in einigen Fällen das Auftreten von schweren weissen Dämpfen — Schwefelsäureanhydrid — im vorderen Theil der Verbrennungsröhre wahr, und bedurfte es eines kräftigen Sauerstoff- resp. Luftstromes, um die Dämpfe völlig in den mit bromhaltiger Salzsäure gefüllten Absorptionsapparat zu treiben. In einem Falle, wo wegen Springens der Verbrennungsröhre die Operation unbeendigt geblieben, und das Durchleiten des Gasstromes gerade eben nur bis zum Verschwinden sichtbarer Dämpfe fortgesetzt worden war, fand sich des anderen Tages das Innere der Röhre mit zahlreichen Schwefelsäuretröpfchen bekleidet. Bei Wiederholung des Versuches wurde sehr lange Zeit Luft durchgeleitet, (begreiflicherweise die möglichen Falles

*) Journ. f. pr. Ch. 44, 257.

**) Compt. rend. 42, 75.

***) Dingl. pol. J. 124, 398.

†) Journ. f. pr. Ch. 58, 257.

††) Chemische Aphorismen über Steinkohlen von Dr. F. Muck. Bochum 1873. Diese Zeitschrift Bd. 12, 32 und 178.

doch noch eintretende Tröpfchenbildung nicht abgewartet) und die Röhre nach dem Erkalten sorgfältig mit Wasser ausgespült. Dieses reagirte in diesem wie in mehreren späteren Fällen immerhin so erheblich auf Schwefelsäure, dass das Nachspülen der Verbrennungsröhre unter allen Umständen geboten erscheint.

Die Bildung von SO_3 aus SO_2 und O findet bekanntlich bei Gegenwart von Eisenoxyd (wie von Platinschwamm) statt, und Coaks oder Steinkohlen, deren Schwefelgehalt wohl fast ausschliesslich von Schwefeleisen herrührt, hinterlassen eben deshalb besonders eisenoxydreiche Aschen. In seltenen Ausnahmefällen (bei stark verwitterten, ursprünglich schwefelkiesreichen Kohlen) könnte das Auftreten von SO_3 aus der Abröstung von Eisensulfaten zu erklären sein.

Bochum, Laborat. der westf. Berggewerkschaftskasse, Dec. 1874.

Zur Schwefelsäurebestimmung in den natürlichen Wassern.

Von

Dr. W. Hempel.

Da es den Schwefelsäuretitrationsmethoden von Wildenstein, Trommsdorff, Boutron und Boudet*), deren Princip ist, die Schwefelsäure mittelst eines Barytsalzes zu fällen und den Ueberschuss des zugesetzten Baryts mit neutralem chromsaurem Kali zurück zu titriren, an einem Indicator fehlt, so wird die Titration durch das Filtriren und die nachfolgende colorimetrische Bestimmung oder Titration mit Seifenlösung ziemlich umständlich. Alle diese Unbequemlichkeiten umgeht man leicht, wenn man eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silber, wie man sie zur Chlortitration braucht, als Indicator wählt und auf einer weissen Porzellanplatte mit einem Tropfen der zu titrirenden Flüssigkeit zusammenbringt, wo bei dem geringsten Ueberschuss an chromsaurem Kali die bekannte intensivrothe Färbung eintritt. —

Man verfährt hierbei zweckmässig folgendermaassen:

Man stellt sich $^1/_{25}$ normale Lösungen von salpetersaurem Baryt und neutralem chromsaurem Kali dar, die man volumetrisch auf einander

*) Anleitung zur Untersuchung von Wasser von Kubel, vermehrt und vollständig umgearbeitet von Dr. F. Tiemann.

stellt, indem man ein beliebiges, abgemessenes Quantum der Barytlösung zum Kochen erhitzt und cubikcentimeterweise von der Chromatlösung zusetzt, wobei man nach jedem Zusatz zum Kochen erhitzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf einer weissen Porzellanplatte mit einem Tropfen der Silberlösung zusammengebracht, im Momente des Einbringens eine rothbraune Färbung gibt; eine später erscheinende Färbung darf man nicht als Indicationspunkt wählen, da auch der in der Flüssigkeit suspendirte chromsaure Baryt mit salpetersaurem Silber sich nach einiger Zeit umsetzt und eine gleiche Farbenveränderung veranlasst. Ist dieser Punkt eingetreten, so fügt man einen Cubikcentimeter salpetersauren Baryt zu, schafft so den Ueberschuss von chromsaurem Kali hinweg und setzt nun zehntelcubikcentimeterweise von der Chromatlösung zu, bis die erwähnte Reaction eintritt.

Um nun den Schwefelsäuregehalt eines natürlichen Wassers zu bestimmen, misst man 100 CC. desselben ab, setzt vorläufig 10 CC. oder 20 CC. der Barytlösung zu, und erhitzt zum Kochen, hierauf lässt man 1 CC. Chromatlösung zutreten und versucht mittelst des genannten Indicators, ob bereits ein Ueberschuss des Baryts zur Schwefelsäurebestimmung zugefügt wurde; war dies nicht der Fall, dann fügt man von Neuem Barytlösung bis zur Vernichtung der Silberreaction zu und geht nun mit der Chromatlösung erst cubikcentimeter-, später zehntelcubikcentimeterweise bis zum scharfen Eintreten der Reaction mit dem letzten Zehntel des Fällungsmittels vor.

Durch Addition der bei dieser Arbeit verbrauchten Raumtheile Barytsowie der Chromatlösung erfährt man sodann den Schwefelsäuregehalt im Wege einfacher Berechnung.

Das zu untersuchende Wasser muss vollkommen neutral oder kohlensauer sein, da die geringste Spur freier Mineralsäure oder kohlensauren Alkalis das scharfe Eintreten der Reaction verhindert; ebenso tritt die Reaction bei kalter oder nicht kochender Lösung nicht präcis ein.

Hat man ein saures Wasser, so fügt man so viel kohlensauren Kalk zu (das Wasser darf natürlich dann nicht mehr Schwefelsäure als eine gesättigte Gypslösung enthalten), bis derselbe nicht mehr gelöst wird und titrirt direct in dieser Flüssigkeit, ein Abfiltriren ist unnöthig. Ist das Wasser alkalisch, so säuert man mit Salpetersäure an und fügt Kalk zu, bis derselbe nicht mehr gelöst wird.

Noch ist zu erwähnen, dass der Tropfen Silberlösung zur Hervorrufung der Reaction genug Silber enthalten muss, um alles Chlor des

zugebrachten Tropfens der Flüssigkeit auszufällen, um dann mit dem chromsauren Kali die Reaction zu geben.

Zur Beurtheilung des Werthes dieser Methode dienen folgende Resultate, wo die gewichtsanalytische Bestimmung in einer grösseren Masse Wasser gemacht wurde.

Die Normalflüssigkeiten enthielten:

Chromatlösung 1000 CC. = 3,696 Gr. KO, CrO_3 entsprechend 1,519 Gr. SO_3.
Barytlösung 1000 CC. = 4,856 Gr. BaO, NO_5, so dass also

100 CC. der Barytlösung 98 der Chromatlösung entsprechen.

Wasser I.

Die gewichtsanalytische Bestimmung ergab in

100000 Th. Wasser 78,5 SO_3.

Bei der Titration wurden zu 100 CC. Wasser 60 CC. der Barytlösung zugesetzt und 7,2 CC. der Chromatlösung verbraucht. Da nun 60 CC. Barytlösung 58,8 Chromatlösung entsprechen, so war die Schwefelsäure des Wassers

58,8
7,2
―――
51,6 CC. der Chromatlösung aequivalent,

entsprechend 0,0784 Gr. SO_3. Also enthielten 100000 Th. Wasser

78,4 SO_3.

Wasser II.

Die gewichtsanalytische Bestimmung ergab in 100000 Theilen Wasser

16,0 SO_3.

Es wurden zu 100 CC. des Wassers 15 CC. der Barytlösung zugesetzt und 4,3 CC. der Chromatlösung verbraucht. Da nun 15 CC. Barytlösung 14,7 Chromatlösung entsprechen, so war die Schwefelsäure des Wassers

14,7
4,3
―――
10,4 CC. der Chromatlösung aequivalent,

entsprechend 0,0158 Gr. SO_3 in 100 CC. Also enthielten 100000 Th. Wasser 15,8 SO_3.

Wasser III.

Die gewichtsanalytische Bestimmung ergab in 100000 Theilen Wasser

21,08 SO_3.

Es wurden zu 100 CC. Wasser 20 CC. der Barytlösung zugesetzt und 5.7 CC. der Chromatlösung verbraucht. Da nun 20 CC. Barytlösung 19.6 Chromatlösung entsprechen, so war die Schwefelsäure des Wassers

19.6
5.7
13.9 CC der Chromatlösung aequivalent

entsprechend 0,02111 Gr. SO_3 in 100 CC. Also enthielten 100000 Th. Wasser

21,1 SO_3.

Diese 3 Proben natürlicher Wasser gaben daher folgende Werthe in Schwefelsäure in 100000 Theilen

	I.	II.	III.
gewichtsanalytisch	78,5	16.0	21.08
volumetrisch	78,4	15,8	21,11.

Ueber die Trennung der fetten Säuren vom gewöhnlichen Harze*).

Von

C. Barfoed.

Während die Trennung der Harze von Fetten in einigen Fällen leicht auszuführen ist, selbst wenn eine quantitative Bestimmung verlangt wird, bietet sie in anderen Fällen nicht nur in quantitativer, sondern auch in qualitativer Rücksicht grosse Schwierigkeiten dar. Dieses findet namentlich statt, wenn einerseits das Harz in Weingeist, Aether und Alkalien löslich ist, und andererseits das Fett aus fetten Säuren mit niedrigem Schmelzpunkt besteht, also wenn z. B. gewöhnliches Harz (Fichtenharz, Colophonium) von gewöhnlichen fetten Säuren mit vorwaltender Oelsäure getrennt werden soll. Für die vollständige Untersuchung solcher Mischungen und, was damit zusammenfällt, gemischter Harz- und Fettseifen gemeiner Art hat man bis jetzt befriedigende Methoden vermisst.

---

*) Aus: Owersigt ower det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger. 1873. Vom Verfasser für diese Zeitschrift übersetzt.

Von den bekannten Methoden für die qualitative Analyse solcher Seifen ist die, welche man Gottlieb verdankt, unbestreitbar die beste. Sie stützt sich darauf, dass «harzsaure» Magnesia in kochendem Wasser ziemlich löslich ist, während die Magnesiasalze der fetten Säuren darin unlöslich sind, und sie besteht zunächst in Fällung der kochendheissen Lösung der Seife mit schwefelsaurer Magnesia, Kochen während einiger Minuten, Filtration der heissen Mischung und Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu dem Filtrat*). Sie leidet indessen an dem Uebelstande, dass die zuletzt erhaltene Reaction des Harzes verhältnissmässig schwach sein kann, was davon herrührt, dass die harzsaure Magnesia von den in der Wärme weichen, zähen und klebrigen Magnesiasalzen der fetten Säuren umschlossen und eingehüllt und dadurch der Einwirkung des Wassers entzogen wird. Dies findet in desto höherem Grade statt, nicht nur je mehr die Fettseife gegen die Harzseife, sondern auch je mehr die Oelsäure gegen die festen Fettsäuren ausmacht, und da nun die gewöhnlichen Fettseifen eine bedeutende Menge Oelsäure enthalten, so fällt die Probe eben bei damit gemischten Harzseifen minder befriedigend aus, als sie, Alles im Uebrigen gleichgesetzt, da ausfallen würde, wo die fetten Säuren wesentlich aus Stearinsäure und Palmitinsäure beständen. Es trifft darum leicht ein, dass das Filtrat von der gekochten Mischung eine so geringe Menge harzsaure Magnesia enthält, dass es mit Schwefelsäure keinen deutlichen Harzniederschlag gibt, sondern nur etwas trübe wird. In solchem Falle muss man, wie Gottlieb auch vorschreibt, die saure Flüssigkeit mit Aether mischen und die durch eine Pipette oder dergl. abgehobene Aetherlösung abdampfen, um zu prüfen, ob man vielleicht auf diese Weise eine deutliche Reaction für das Harz bekommen kann. Was man in der qualitativen Analyse immer hoch schätzt: eine Reaction zu bekommen, deren Stärke einigermaassen dem Mengenverhältnisse entspricht, worin der fragliche Stoff anwesend ist, vermisst man hier.

Was demnächst die quantitative Analyse solcher Mischungen betrifft, so hat Sutherland**) vorgeschlagen, die fetten Säuren und das Harz auf gewöhnliche Weise auszuscheiden und zu bestimmen, und darauf einen abgewogenen Theil dieser Mischung mit starker Salpeter-

*) D. J. Gottlieb: Polizeilich-chemische Skizzen; Leipzig 1853, S. 139.

**) J. Sutherland: Process for the estimation of resin in soaps: Chemical News ed. by Crookes, London 1866, No. 359, pag. 185; diese Zeitschrift 6, 259.

säure so lange bei 100° zu behandeln, als salpetrige Säure in namhafter Menge entwickelt wird. Dadurch soll nämlich das Harz in Terebinsäure, die in der Salpetersäure löslich ist, umgewandelt werden, während die fetten Säuren — abgesehen von der Umbildung der Oelsäure in Elaïdinsäure, was keinen Einfluss auf das Gewicht hat — nicht weiter davon angegriffen werden sollen. Nach dem Erkalten der Mischung bekommt man daher einen Fettkuchen, den man von der sauren Flüssigkeit trennen, darauf durch wiederholtes Umschmelzen zuerst mit Salpetersäure, später mit Wasser reinigen, trocknen und wägen soll. Die Differenz zwischen dem hier erhaltenen Gewichte und dem Gewichte des angewandten Stoffes gibt das Gewicht des Harzes. Allein nach dem Ausfalle mehrerer Versuche, die ich mit Harz für sich und fetten Säuren für sich angestellt habe, wird jenes keineswegs so leicht im Vergleich mit diesen umgebildet, dass eine brauchbare Methode sich darauf gründen lässt*).

---

*) Da Sutherland nicht angegeben hat, dass die Salpetersäure eine bestimmte Stärke haben soll (er sagt nur "strong nitric acid"), dürfte man wohl annehmen, es käme nicht so genau darauf an; da aber der erste Versuch, den ich um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen anstellte, sehr unbefriedigend war, und dieses vielleicht davon herrühren konnte, dass die Salpetersäure nicht die rechte Stärke gehabt hatte, habe ich bei mehreren anderen Versuchen, die ich unten mittheilen werde, das specifische Gewicht der Säure Schritt für Schritt von 1,50 bis zu 1,475, 1,45, 1,40 und 1,30 verringert. Bei allen Versuchen war die Salpetersäure rein; das Harz war zerkleinertes, helles Colophonium, und die fetten Säuren, die aus weisser Handelsseife dargestellt waren, hatten einen Schmelzpunkt von 30°. Bei den Versuchen bestimmte ich zuerst, wie lange 2 Grm. Harz mit Salpetersäure behandelt werden müssten, um auch nach dem Erkalten, was die Methode ja verlangt (s. oben), eine klare Lösung zu geben, und darauf stellte ich einen entsprechenden Versuch mit fetter Säure an und bestimmte, wie viel Fett nach Verlauf der für das Harz gefundenen Zeit noch ungelöst war.

1. Versuch mit Säure vom spec. Gew. 1,50. A) 2 Grm. Harz wurden in einem Kölbchen mit 5 CC. Säure übergossen. Es entstand gleich eine sehr heftige Entwickelung braunrother Dämpfe, und die Mischung erhitzte sich so stark, dass Erwärmung von aussen überflüssig war. Nach Verlauf von 6 Minuten bildete das Ganze eine Lösung, die sich in der Kälte klar hielt. — B) 1,919 Grm. fette Säuren, mit 5 CC. Säure übergossen, brachten ebenfalls eine heftige Entwickelung salpetriger Säure u. dergl. hervor; da diese aber bald schwächer wurde, und die Mischung sich weniger als die vorhergehende erhitzte, wurde eine kleine Weingeistlampe ein paar Minuten unter das Kölbchen gesetzt. Nach Verlauf von 6 Minuten wurde das Kölbchen durch Einsenken in kaltes Wasser schnell abgekühlt, und nach passendem Stehen wurde die Salpetersäure von dem

Unter diesen Umständen habe ich bei meinen Arbeiten über die Analyse der organischen Körper Veranlassung gefunden, die Trennung der genannten Stoffe zum Gegenstande einer Untersuchung zu machen, deren Resultate ich hier mittheile.

Ich werde zuerst die qualitative und dann die quantitative Analyse solcher Mischungen besprechen.

I.

Soll gewöhnliches Harz neben gewöhnlichen fetten Säuren nachgewiesen werden, so muss man darauf Rücksicht nehmen, ob die letzten wesentlich aus Stearinsäure und Palmitinsäure, oder aus Oelsäure bestehen. Im ersten Falle ist die Untersuchung viel leichter als in dem letzten. Ich werde jeden Fall für sich besprechen.

A) Bei der Untersuchung einer Mischung von gewöhnlichem Harze und fetten Säuren mit überwiegender Stearinsäure und Pal-

---

erstarrten Fette abgegossen. Das Fett wurde ein paar Mal mit Wasser umgeschmolzen, darauf auf ein getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, hier noch weiter mit kaltem und warmem Wasser ausgesüsst und zuletzt in ein kleines Becherglas eingesetzt, um bei 100° getrocknet und gewogen zu werden. Es wog 1,18 Grm.; es hatte sich also 0,739 Grm. oder 38,5 pCt. von der angewandten Substanz gelöst. Die abgegossene Salpetersäure wurde sehr unklar durch Verdünnung mit Wasser.

2. Versuch mit Säure vom spec. Gew. 1,475. Da 5 CC. Säure nicht ausreichte, um mit 2 Grm. Harz eine klare, dünnflüssige Lösung zu geben (nach Erwärmung während 15 Minuten und darauf folgendem Erkalten war die Mischung wohl einigermaassen klar, aber dickflüssig und zähe wie Terpentin), wandte ich a) 2 Grm. Harz und 10 CC. Säure an. Es fand gleich eine sehr heftige Entwickelung von salpetriger Säure u. dergl. statt, und durch darauf folgende Erwärmung mittelst einer kleinen Weingeistlampe bekam ich nach im Ganzen 5 Minuten eine Lösung, die sich auch nach dem Erkalten klar hielt. — b) 2,012 Grm. fette Säuren, mit 10 CC. Säure 5 Minuten lang erwärmt, darauf abgekühlt und auf dieselbe Weise wie oben (1) weiter behandelt, hinterliessen 1,077 Grm. ungelöstes Fett; es waren also 0,935 Grm. oder 46,5 pCt. von der angewandten Substanz gelöst. Auch hier fand eine starke Entwickelung von salpetriger Säure statt. Die abgegossene Salpetersäure wurde sehr unklar durch Verdünnung mit Wasser.

3. Versuch mit Säure vom spec. Gew. 1,45. A) 2 Grm. Harz und 10 CC. Säure wurden wie oben in einem Kölbchen bis zu schwachem Kochen erwärmt. Nach Verlauf von 45 Minuten war das Harz so weit umgebildet, dass die Lösung sich nach dem Erkalten klar hielt. — B) 2,201 Grm. fette Säuren wurden ebenfalls mit 10 CC. in derselben Zeit bis zu schwachem Kochen erwärmt. Nach dem Erkalten wurde ein Fettkuchen erhalten, welcher wie oben (1) behan-

mitinsäure kann man die unten erwähnten Verfahrungsarten benutzen; (ich übergehe dabei Gottlieb's Methode, da er sie selbst genau beschrieben hat; s oben p. 22). Die erste von ihnen ist wohl, was ihre Hauptzüge betrifft, nicht neu, da ich ihr aber in einigen Punkten einen bestimmten Ausdruck gegeben habe, und ich später darauf verweisen muss, habe ich es für richtig angesehen, sie mitzutheilen.

1) Die gegebene Mischung wird mit einer passenden Menge Weingeist von 70 pCt., bis sie gelöst ist, erwärmt, und die Lösung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Die fetten Säuren setzen sich alsdann als ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher nach Filtration und Auswaschen mit Weingeist von der genannten Stärke näher geprüft werden kann, während das Harz, welches bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Theilen solchen Weingeistes löslich ist, gelöst bleibt und aus dem Filtrate entweder durch Abdampfen oder durch Zusatz von Wasser nebst ein paar Tropfen Salzsäure, Umschütteln, Erwärmung und mehrmals wiederholtes Auskochen mit frischem Wasser, wodurch es an Festigkeit zunimmt, erhalten werden kann. (Die Salzsäure leistet hier denselben Dienst wie bei der Fällung einer nicht starken, wässerigen Gummilösung durch Weingeist; in beiden Fällen scheidet der bisher gelöste

---

delt 0,994 Grm. Fett gab; es hatten sich also 1,207 Grm. oder 54,8 pCt. von der angewandten Substanz gelöst. In beiden Versuchen fand während der ganzen Zeit starke Entwickelung von salpetriger Säure statt.

4. Versuch mit Säure vom spec. Gew. 1,40. A) 2 Grm. Harz wurden auf die beschriebene Art in der Wärme mit 10 CC. Säure behandelt und gaben nach ungefähr $1^1/_2$ Stunden eine Lösung, die sich nach dem Erkalten klar hielt. — B) 2,011 Grm. fette Säuren, auf dieselbe Art behandelt, lösten sich im Laufe der genannten Zeit so vollständig in der Säure auf, dass nach dem Erkalten keine Spur von Fett auf der Oberfläche der Mischung zu bemerken war; erst nach längerem Stehen schieden sich einige lose Körnchen oder Blättchen aus, die sich aber nicht durch Abgiessen von der Säure trennen liessen und im Ganzen wohl ein paar Centigramm ausmachen konnten. Der Versuch wurde wiederholt, gab aber dasselbe Resultat. Die salpetersaure Lösung schied durch Zusatz von Wasser eine reichliche Menge von der von Laurent (Annales de chimie et de physique 1837, Tom. 66, pag. 158) beschriebenen Säuremischung aus, und hatte nach der Verdünnung einen stark hervortretenden Geruch von Buttersäure.

5. Versuch mit Säure vom spec. Gew. 1,30. Da ein Versuch mit 2 Grm. Harz und 10 CC. Säure zeigte, dass sich damit Nichts ausrichten liesse, indem das Ganze nach Erwärmung während 1 Stunde und Abkühlen (weil das Harz noch nicht vollständig umgewandelt war) eine terpentindicke unklare Masse bildete und da auch nach weiterer Erwärmung während 10 Minuten nur ein zäher Schaum erhalten wurde, so wandte ich: a) 2 Grm. Harz und 20 CC. Säure an. Nach etwa zwei

Stoff sich besser aus). Ganz ungemischt bekommt man wohl nicht das Harz, weil Stearinsäure und Palmitinsäure nicht ganz unlöslich in Weingeist von 70 pCt. sind, allein seine Nachweisung wird nicht durch eine so kleine Beimischung derselben, wie sie hier stattfindet, gestört. Darum aber darf der Weingeist nicht stärker als 70 pCt. sein, auch nicht in grösserer Menge als nöthig zugesetzt werden; widrigenfalls können die fetten Säuren, wenn sie in geringer Menge anwesend sind, sogar ganz gelöst bleiben.

2) Die gegebene Mischung wird mit weingeistigem kohlensaurem Natron (eine Mischung von 7 Vol. Weingeist von 30 pCt. und 1 Vol. einer Lösung von 1 Theil krystallisirtem kohlensaurem Natron in 3 Theilen Wasser) bis zur Lösung erwärmt, und die so erhaltene Lösung unter fleissigem Umschütteln abgekühlt. Dadurch setzen sich das stearinsaure und das palmitinsaure Natron als ein dicker, aber doch loser Niederschlag ab, während sie bei ruhigem Stehen eine Gelee bilden, wodurch die nachher folgende Filtration erschwert würde. Nach Stehen während 24 — 48 Stunden im verschlossenen Glase wird die Mischung filtrirt, am besten unter Anwendung der Wasserluftpumpe, und der Niederschlag mit weingeistigem kohlensaurem Natron von genannter

---

Stunden Erwärmung konnte die Lösung sich in der Kälte klar halten. b) 2,209 Grm. fette Säuren mit 20 CC. Säure auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,88 Grm. ungelöstes Fett. Es waren also 1,329 Grm. oder 60,2 pCt. von der angewandten Substanz gelöst. Die abgegossene Salpetersäure verhielt sich durch Verdünnung wie oben (4).

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass, welche Stärke man auch der Salpetersäure geben mag, man doch nicht eine Mischung von Harz und fetten Säuren auf die von Sutherland vorgeschlagene Art behandeln kann, ohne einen bedeutenden Theil von den letzteren gleichzeitig mit dem ersten gelöst zu bekommen, und ebenso, dass man in Bezug auf die Dauer der Behandlung sich nicht nach der Entwickelung der braunrothen Dämpfe richten kann, weil dieselbe in jedem Falle sehr stark ist. Wird die Behandlung zu frühe abgebrochen, dann scheidet sich eine harzartige Masse durch Erkaltung der Mischung aus, und wird sie zu lange fortgesetzt, dann wird der unter allen Umständen grosse Verlust, den die fetten Säuren erleiden, noch grösser. Es leuchtet indessen ein, dass in dem ersten Falle, also durch eine zu kurze Behandlung, der nicht gelöste oder wieder ausgeschiedene Theil des Harzes den Verlust an fetten Säuren mehr oder weniger ausgleichen kann; nur auf die Weise kann ich mir erklären, dass Sutherland bei Anwendung der Methode für Seifen von bekannter Zusammensetzung befriedigende Resultate (most perfect results) hat bekommen können. Nach einigen seiner Aeusserungen und meinen eigenen Beobachtungen bin ich geneigt anzunehmen, dass die von ihm benutzte Salpetersäure ein spec. Gewicht von 1,45—1,475 gehabt habe.

Beschaffenheit ausgesüsst. Aus dem Filtrate, welches das «harzsaure» Natron enthält, wird darauf das Harz durch Abdampfen und Zusatz von Salzsäure u. s. w. oder durch Zusatz von Wasser und Salzsäure u. s. w. ausgeschieden, wobei es auch zweckmässig sein kann, Aether unter gutem Umschütteln zuzufügen, die ätherische Lösung abzuscheiden u. s. w. Aus der Fettseife werden die fetten Säuren auf gewöhnliche Weise ausgeschieden.

3) Die gegebene Mischung wird in der Wärme in Weingeist von 80 pCt. gelöst, und die Lösung mit einer weingeistigen Lösung von Chlorcalcium (aus 1 Th. trockenem Chlorcalcium und 15 Th. Weingeist von 80 pCt. bereitet) sammt soviel weingeistigem Ammon (wässeriges Ammon mit 5 Mal soviel Alkohol gemischt) als nöthig, um gerade alkalische Reaction zu geben, niedergeschlagen. Nach vollständiger Erkaltung wird filtrirt. Der Niederschlag, der aus stearinsaurem und palmitinsaurem Kalk besteht, wird mit Weingeist von 80 pCt. ausgesüsst und darauf auf gewöhnliche Weise mit Salzsäure zersetzt; (was sich nicht geradezu vom Filter abnehmen lässt, kann durch Aufgiessen von heissem, salzsäurehaltigem Weingeist gelöst werden). Das Filtrat, welches den harzsauren Kalk enthält, wird verdunstet und mit Salzsäure angesäuert u. s. w., oder mit Wasser und Salzsäure gemischt u. s. w. (siehe oben).

4) Die gegebene Mischung wird in der Wärme in verdünntem Natron ohne grösseren Ueberschuss als nöthig gelöst, und die gebildete Lösung im Wasserbade vollständig eingetrocknet. Der trockene Rest wird fein gerieben und mit einer Mischung von 1 Vol. Weingeist von 98 pCt. und 5 Vol. Aether behandelt, anfangs unter Erwärmung, dann aber nur durch Stehen während ein Paar Stunden in einem verschlossenen Glase unter fleissigem Umschütteln. Dadurch wird nur das harzsaure Natron gelöst. Die Mischung wird durch ein mit derselben Aethermischung benetztes Filter filtrirt und das damit ausgesüsste Ungelöste, welches aus stearinsaurem und palmitinsaurem Natron besteht, auf gewöhnliche Weise zur Darstellung der fetten Säuren behandelt. Aus dem ätherischen Filtrate, welches das harzsaure Natron enthält, wird das Harz durch Abdampfen, Auflösen des trockenen Restes in wenig Wasser, Zusatz von Salzsäure, Schütteln, Erwärmung u. s. w. dargestellt.

Uebrigens kann man, wenn man in einer solchen Mischung nur «Harz nachweisen» will, einen Theil desselben auf folgende leichtere Weise darstellen: Man löst wie oben die Mischung im schwachen Natron auf, setzt aber dann stärkeres Natron, so lange ein Niederschlag entsteht,

hinzu. Dadurch scheidet sich alle Fettseife und ein Theil der Harzseife aus, allein ein ansehnlicher Theil der letzteren bleibt gelöst. Filtrirt man dann und säuert das Filtrat mit Salzsäure, so bekommt man das Harz als einen losen Niederschlag, der sich durch Schütteln und Erwärmen zu einer in der Wärme halbflüssigen, nach dem Erkalten harten und spröden Masse ansammelt. — Dass die gemischte Seife, welche auf dem Filter verblieb, auf die erst genannte Art weiter behandelt werden kann, versteht sich von selbst.

B) Liegt eine Mischung von gewöhnlichem Harze, Stearinsäure, Palmitinsäure und einer namhaften Menge Oelsäure vor, so kann die Trennung nicht, oder doch nur sehr unvollständig, nach der ersten und der zweiten der oben beschriebenen Methoden ausgeführt werden, denn die Oelsäure verhält sich dabei wie das Harz und bleibt ihm also beigemischt.

Dagegen kann eine solche Mischung, wenn sie nur keine verhältnissmässig grosse Menge Oelsäure enthält, recht gut nach der dritten Methode untersucht werden; denn, wenn auch das Filtrat vom Kalkniederschlage etwas ölsauren Kalk neben dem harzsauren Kalk enthält, und folglich durch Zusatz der Salzsäure freie Oelsäure neben dem freien Harze gibt, so verbleibt doch ein Theil der so ausgeschiedenen Oelsäure fein zertheit in der Flüssigkeit (welche deshalb ein milchiges Aussehen bekommt, was sie sonst nach Erwärmung nicht hat), während der grösste Theil des Harzes sich zu einer wohl weichen und klebrigen, aber doch deutlich harzartigen Masse sammelt. Aus der milchigen Flüssigkeit kann die Oelsäure durch Aether ausgezogen werden, und aus dem Kalkniederschlag stellt man die fetten Säuren wie gewöhnlich dar.

Die vollständigste Trennung des Harzes von den genannten fetten Säuren wird indessen nach der vierten Methode erreicht und insofern die Oelsäure in der Mischung nicht sehr vorherrscht, ist hier in Betreff der Einzelheiten der Arbeit nichts Weiteres hinzuzufügen; aus einer Mischung mit fetten Säuren in einem solchen gegenseitigen Verhältnisse, wie sie in gewöhnlichen Seifen vorkommen, wird das Harz auf die Weise leicht in hartem und sprödem Zustande ausgeschieden. Ist aber die Oelsäure ganz überwiegend, dann muss man, um das Harz in solchem spröden Zustande zu bekommen, darauf Acht geben, erstens: dass die natronhaltige Mischung eingetrocknet wird, bis alle Feuchtigkeit entfernt ist, dass der trockene Rest, gleich nachdem er aus der Wärme weggenommen ist, pulverisirt wird, und dass er ebenso gleich darauf mit

der Aethermischung behandelt wird, damit er nicht Feuchtigkeit aus der Atmosphäre einsauge, — und zweitens: dass die Aethermischung aus wasserfreiem Alkohol und wasser- und alkoholfreiem Aether bereitet werden muss; denn selbst bei ganz wenig Wasser oder zuviel Alkohol kann sie etwas ölsaures Natron auflösen, und in solchem Falle wird das Harz weich oder sogar klebrig. Gibt man aber auf das hier Angeführte Acht, dann bekommt man das Harz hart und spröde, selbst wenn es mit Oelsäure allein gemischt war.

Die unter 4, im letzten Stücke, für die Nachweisung des Harzes angeführte Methode kann auch hier angewandt werden, sofern die Oelsäure nicht viel im Verhältniss zu den anderen fetten Säuren der Mischung ausmacht. Im entgegengesetzten Falle ist sie nicht zweckmässig, weil eine ansehnliche Menge ölsaures Natron in dem Natron gelöst bleibt.

C) Die qualitative Untersuchung gegebener Mischungen von Harzseife und Fettseife kann, wenn die Seifen erst durch verdünnte Salzsäure zerlegt werden, selbstverständlich in Uebereinstimmung mit dem vorhergehenden ausgeführt werden. Auch ist klar, dass die Seifenmischung, wenn sie nur Natron als Base enthält, nur getrocknet zu werden braucht, um für die Methode 4 geradezu benutzt werden zu können. Enthält sie aber Kali als Base und zugleich eine ansehnliche Menge Oelsäure, dann muss man einen Umweg machen, weil ölsaures Kali in der Aethermischung ziemlich löslich ist. Man kann dann entweder die Kaliseife durch Auflösung in Wasser und Zusatz von einer starken Chlornatriumlösung in Natronseife umwandeln, wodurch indessen ein Theil der Harzseife gelöst bleibt, — oder, da die Umwandlung auf diese Weise unvollständig ist, die Seife mit Salzsäure zerlegen und die ausgeschiedene und gehörig gereinigte Mischung des Harzes und der fetten Säuren mit Natron behandeln, u. s. w.

II.

Wie bei der qualitativen Analyse, so macht die Oelsäure auch bei der quantitativen Analyse der oben genannten Mischungen viel grössere Schwierigkeit als die Stearinsäure und die Palmitinsäure. Sind nur diese zwei anwesend oder von einer verhältnissmässig geringen Menge Oelsäure begleitet, kann das Harz, wenn auch nicht gleich genau, auf mehrere Weisen bestimmt werden (s. A), während es im entgegengesetzten Falle nur nach der unter A, 4 (vergl. B) erwähnten Methode bestimmt werden

kann. Diese Methode stützt sich also darauf, dass «harzsaures» Natron in einer Mischung von 5 Vol. Aether und 1 Vol. Alkohol löslich ist, während die Natronsalze der fetten Säuren in derselben unlöslich oder sehr schwer löslich sind (s. unten).

Ich habe oben gesagt, dass die gedachte Aethermischung aus wasser- und alkoholfreiem Aether und wasserfreiem Alkohol bereitet werden muss, wenn die Fettseife nur oder vorzugsweise Oelsäure enthält; um aber den Einfluss, den sowohl die Reinheit als das Mischungsverhältniss auf den Ausfall der Arbeit hat, zu beleuchten, werde ich einige Versuche mit einer Mischung von harzsaurem und reinem ölsaurem Natron (namentlich solchem, welches kein stearinsaures und palmitinsaures Natron enthielt, so dass die gemischte Seife gerade von der schwierigsten Art war) und verschiedenen Aethermischungen hier mittheilen. Wenn ich diese Seife in vollkommen trocknem Zustande mit einer Mischung von wasser- und alkoholfreiem Aether und wasserfreiem Alkohol in dem genannten Verhältnisse (5 : 1) behandelte, bekam ich am Schlusse der Arbeit das Harz in ganz hartem und sprödem Zustande. War die Aethermischung dagegen aus Weingeist von 98 pCt., übrigens aber mit demselben Aether und in denselben Verhältnissen bereitet, so wurde das Harz etwas weich, doch nicht klebrig. Und war sie endlich aus gleich grossen Volumina wasser- und alkoholfreiem Aether und wasserfreiem Alkohol bereitet, dann fiel das Harz ziemlich weich und klebrig aus und war also deutlich ölsäurehaltig. Es ist eben um sicher zu sein, dass die Mischung nicht mehr als ein Sechstel Alkohol enthalten kann, erforderlich, dass man nur ganz reinen Aether zu ihrer Bereitung anwendet.

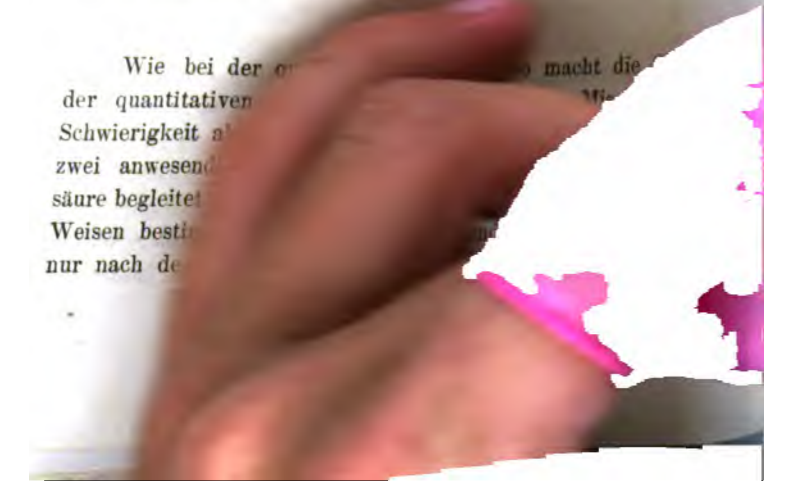
Bevor ich das Verfahren bei der quantitativen Bestimmung erörtere, muss ich noch einige Mittheilungen über die Löslichkeit der fraglichen Salze in gedachter Aethermischung machen.

Um die Löslickeit der Natron-Fettseife zu bestimmen, habe ich eine gepulverte weisse Handelsseife, die so gut wie kalifrei war und fette Säuren vom Schmelzpunkte 30^0 enthielt, angewandt. Sie wurde zuerst durch Stehen während mehrerer Tage mit Aethermischung von oben genannter Beschaffenheit, Filtration und Auswaschen mit frischer Aethermischung von Spuren von freiem Fette, Glycerin u. dergl. gereinigt und darauf für den Versuch selbst in einer verschlossenen Flasche mit etwa 25 Mal soviel Aethermischung unter fleissigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur wieder hingestellt. Nach Verlauf von 5 Tagen wurden 38,5 CC. der gebildeten Lösung abgegossen, und daraus wurden

der Aethermischung behandelt wird, damit er nicht Feucht[illegible] Ammoniak einsauge. — und zweitens: dass die Aether[illegible] aus wasserfreiem Alkohol und wasser- und alk[illegible] Aether bereitet werden muss; denn selbst bei ganz w[illegible] oder mehr Alkohol kann sie etwas ölsaures Natron auf[illegible] solchem Falle wird das Harz weich oder sogar klebrig. Gi[illegible] auf das hier Angeführte Acht, dann bekommt man das Ha[illegible] spröde, selbst wenn es mit Oelsäure allein gemischt war.

Die unter 4. im letzten Stücke, für die Nachweisung angeführte Methode kann auch hier angewandt werden, so[illegible] Oelsäure nicht viel im Verhältniss zu den andere[illegible] Säuren der Mischung ausmacht. Im entgegengesetzte[illegible] sie nicht zweckmässig, weil eine ansehnliche Menge ölsaure[illegible] dem Natron gelöst bleibt.

C) Die qualitative Untersuchung gegebener Mischun[illegible] Harzseife und Fettseife kann, wenn die Seifen erst d[illegible] dünnte Salzsäure zerlegt werden, selbstverständlich in Uebereir[illegible] mit dem vorhergehenden ausgeführt werden. Auch ist klar, [illegible] Seifenmischung, wenn sie nur Natron als Base enthält, nur g[illegible] zu werden braucht, um für die Methode 4 geradezu benutzt w[illegible] können. Enthält sie aber Kali als Base und zugleich eine an[illegible] Menge Oelsäure, dann muss man einen Umweg machen, weil [illegible] Kali in der Aethermischung ziemlich löslich ist. Man kann da[illegible] weder die Kaliseife durch Auflösung in Wasser und Zusatz vo[illegible] starken Chlornatriumlösung in Natronseife umwandeln, wodurch [illegible] ein Theil der Harzseife gelöst bleibt, — oder, da die Umw[illegible] auf diese Weise unvollständig ist, die Seife mit Salzsäure zerleg[illegible] die ausgeschiedene und gehörig gereinigte Mischung des Harzes [illegible] fetten Säuren mit Natron behandeln, u. s. w.



Wie bei der [illegible] macht die [illegible] der quantitativen [illegible] Schwierigkeit [illegible] zwei anwesen[illegible] säure begleite[illegible] Weisen besti[illegible] nur nach de[illegible]

Diese Methode stützt sich also darauf, dass [illegible] Mischung von 5 Vol. Aether und 1 Vol. Alkohol [illegible] die Natronsalze der fetten Säuren in derselben [illegible] [sch]wer löslich sind (s. unten).

[Ic]h habe oben gesagt, dass die gedachte Aethermischung [illegible] [alk]oholfreiem Aether und wasserfreiem Alkohol [illegible] [d]ie Fettseife nur oder vorzugsweise Oelsäure enthält [illegible] [illegible], den sowohl die Reinheit als das Mischungsverhältniss [illegible] der Arbeit hat, zu beleuchten, werde ich einige [illegible] Mischung von harzsaurem und reinem ölsaurem [illegible] [illegible]n, welches kein stearinsaures und palmitinsaures [illegible] [illegible]s die gemischte Seife gerade [illegible] iedenen Aethermischungen hier mittheilen. Wenn ich [illegible] [vo]llkommen trocknem Zustande mit einer Mischung von [illegible] [alkoh]olfreiem Aether und wasserfreiem Alkohol in dem [illegible] [Verhältni]sse (5 : 1) behandelte, bekam ich [illegible] [illegible]anz hartem und sprödem Zustande. War die Aethermischung [illegible] aus Weingeist von 98 pCt., übrigens aber mit [illegible] in denselben Verhältnissen bereitet, so wurde das Harz [illegible] nicht klebrig. Und war sie endlich aus [illegible] [illegible]er- und alkoholfreiem Aether und wasserfreiem Alkohol [illegible] das Harz ziemlich weich und klebrig [illegible] [illegible]haltig. Es ist eben um sicher zu sein, dass die Mischung [illegible] als ein Sechstel Alkohol enthalten kann, erforderlich, dass man nur reinen Aether zu ihrer Bereitung anwendet.

Bevor ich das Verfahren bei der quantitativen Bestimmung [illegible] [illegible] noch einige Mittheilungen über die Löslichkeit der [illegible] [illegible] in gedachter Aethermischung machen.

Um die Löslickeit der Natron-Fettseif[illegible] [illegible]en, habe ich [illegible]e gepulverte weisse Handelsseife, die [illegible] [illegible]frei war und [illegible]te Säuren vom Schmelzpunkte 30° [illegible] [illegible]dt. Sie wurde [illegible]erst durch Stehen während mehrerer [illegible] [illegible]ermischung von [illegible]n genannter Beschaffenheit, Filtrat[illegible] [illegible]chen mit frischer [illegible]thermischung von Spuren von fr[illegible] [illegible]erin u. dergl. ge[illegible] [illegible]ür den Versuch [illegible] [illegible]rschlossenen Flasche [illegible]l Aether[illegible] [illegible]tigem Schütteln bei [illegible] wieder [illegible] Verlauf von 5 Tagen [illegible] und dieser wurde

durch Abdampfen und vollständiges Trocknen 0,03 Grm. feste Substanz erhalten, welche, wie man erwarten konnte, wesentlich aus ölsaurem Natron bestand. 10 CC. Aethermischung lösen also 0,0078 Grm. auf, oder, da 10 CC. Aethermischung 7,292 Grm. wiegen (bestimmt bei 18°), so braucht 1 Gewichtstheil Seife (ölsaures Natron) 935 Gewichtstheile Aethermischung zur Lösung.

Was ferner die Löslichkeit der Natron-Harzseife betrifft, so habe ich sie auf dieselbe Weise bestimmt. Die Seife wurde durch Auflösen von gepulvertem Colophonium in schwachem Natron ohne grösseren Ueberschuss als nöthig und darauf folgendes Abdampfen im Wasserbade dargestellt. Ehe ich sie benutzte, wurde sie im gepulverten Zustande ein paar Tage bei 100° hingesetzt. Unmittelbar darauf wurde der Aether zugefügt und das Ganze drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter fleissigem Schütteln hingestellt. Von der klaren, stark gefärbten Lösung wurden 14 CC. abgegossen, und daraus wurde durch Abdampfen zur Trockne 1,27 Grm. feste Substanz erhalten. 10 CC. Aethermischung lösen also 0,917 Grm. auf, oder 1 Gewichtstheil harzsaures Natron braucht 7,9 Gewichtstheile Aethermischung zur Lösung.

Demnach besitzt Natron-Harzseife eine über 100 Mal so grosse Löslichkeit (118) in der Aethermischung als Natron-Fettseife.

Von reinem d. h. wasser- und alkoholfreiem Aether wird die Natron-Harzseife, wenn sie ganz trocken ist, nur sehr wenig gelöst. Durch Stehen damit in einer verschlossenen Flasche verbleibt der Aether mehrere Tage farblos, und erst später wird er schwach gelblich. 29 CC. der nach vierundzwanzigstündigem Stehen abgegossenen Flüssigkeit hinterliessen beim Verdunsten 0,023 Grm. trocknen Rest. Nach achttägigem Stehen gaben 19 CC. auf dieselbe Weise 0,041 Grm. feste Substanz. Das Gelöste war zum Theil unlöslich in Wasser und aus freiem Harze bestehend. Ich führe dieses an um darauf aufmerksam zu machen, theils dass Aether allein bei der Trennung der zwei Arten Seife die obengenannte Mischung gar nicht ersetzen kann, theils dass eine gegebene Natronseife auch dann, wenn sie Harzseife enthält, auf freies Fett mittelst Aethers geprüft werden kann, wenn man nur darauf Acht gibt, dass der Aether rein ist, und dass die Behandlung damit nicht länger als nöthig fortgesetzt wird. Von einer vielleicht mitfolgenden Spur Harz kann das neutrale Fett übrigens nachher durch schwachen Weingeist befreit werden.

Wenn nun Harz und fette Säuren neben einander bestimmt werden sollen, dann verfährt man, unter Voraussetzung, dass sie im freien Zustande vorliegen, auf folgende Weise: Man löst einen willkürlichen Theil von der Mischung bei 100⁰ in schwachem Natron (Natronlauge vom spec. Gewicht 1,1 mit 6 Mal so viel Wasser verdünnt) ohne grösseren Ueberschuss als nöthig auf, verdunstet im Wasserbade, pulvert die trockene Seife fein und stellt sie wieder bei 100⁰ zum vollständigen Trocknen hin. In einem Theil des Pulvers bestimmt man jetzt das Harz und die fetten Säuren zusammen und in einem anderen Theil das Harz allein, wonach die fetten Säuren durch Subtraction gefunden werden. Die erste Bestimmung wird auf gewöhnliche Art ausgeführt: Man löst nämlich das abgewogene Pulver unter Erwärmung in Wasser auf, setzt Salzsäure hinzu, lässt das Ganze 24 Stunden stehen, damit das Gefällte sich sammeln kann, filtrirt auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht zuerst mit kaltem, später mit warmem Wasser bis zu Entfernung von Chlorwasserstoffsäure aus, trocknet bei 100⁰ und wägt. Bei der zweiten Bestimmung thut man das gewogene Pulver (ein paar Gramm) in eine Flasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel und fügt für jedes Gramm angewandter Seife 5 bis 10 CC. wasserfreien Alkohol hinzu. Sicherheitshalber bezeichnet man den Flüssigkeitsstand in der Flasche durch eine Marke und erwärmt dann, nach gutem Ueberbinden des Stöpsels, ein paar Stunden lang auf etwa 80⁰. Dadurch werden die Harzseife und ein Theil der Fettseife gelöst. Darauf lässt man die Flasche abkühlen (die Lösung wird dann von ausgeschiedener Fettseife trübe), und nachdem man sich vergewissert hat, dass der Alkohol an der Marke steht, oder, wenn etwas davon verdunstet ist, das Fehlende zugesetzt hat, fügt man für jeden Cubikcentimeter angewandten Alkohols 5 CC. wasser- und alkoholfreien Aether hinzu und bezeichnet wieder den Flüssigkeitsstand durch eine Marke. Durch den Zusatz des Aethers entsteht ein reichlicher, voluminöser Niederschlag von Fettseife; lässt man aber die Mischung, nachdem man sie während der ersten paar Stunden einige Male geschüttelt hat, 24—48 Stunden ruhig bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann klärt sie sich gut, und man kann soviel von der Lösung, als man für die Bestimmung braucht, geradezu abgiessen. Man giesst nun einen Theil der Lösung in ein in CC. eingetheiltes Glas, leert sie in ein kleines Becherglas aus, spült das Glas nach, verdunstet bis zur Trockne, löst die trockene Harzseife wieder in Wasser auf und fällt das Harz durch Salzsäure. Nach Stehen während 24 Stunden, wobei

das Ausgeschiedene sich besser absetzt, filtrirt man auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht zuerst mit kaltem, nachher mit warmem Wasser bis zu Entfernung der Salzsäure aus, trocknet bei 100^0 und wägt nach Verlauf von 5—6 Stunden. Aus dem so erhaltenen Gewichte wird das Harz für die ganze Anzahl CC. Lösung berechnet u. s. w. — Verlangt man eine nähere Untersuchung der ungelösten Fettseife, dann wird der übrige Inhalt der Flasche auf ein Filter, welches in einem mit Deckel versehenen Trichter angebracht und mit der gedachten Aethermischung benetzt ist, gebracht, hier mit frischer Aethermischung ausgesüsst u. s. w. Die Lösung filtrirt leicht und kann, wenn sie gegen Verdampfen geschützt in einem eingetheilten Glase aufgesammelt wird, nöthigenfalls ebenso wie die geradezu abgegossene zur Bestimmung des Harzes angewandt werden; dass man aber in solchem Falle ein trockenes Filter nehmen muss, versteht sich von selbst *).

Von Versuchen, die ich um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen angestellt habe, werde ich folgende anführen, wozu ich eine gemischte Seife benutzte, die ich durch Auflösen von 5 Gramm hellen Colophoniums in schwachem Natron ohne nennenswerthen Ueberschuss, Zusatz von 6 Gramm weisser Natron-Fettseife und Eintrocknen im Wasserbade dargestellt hatte. Die feste Mischung wurde darauf fein gepulvert

*) Zu der obenstehenden Anweisung zur Ausführung der Arbeit muss ich noch ein paar Bemerkungen hinzufügen:

1) Liegen die fetten Säuren und das Harz, wie oben vorausgesetzt, im freien Zustande vor, dann könnte es wohl bei erstem Anblicke als überflüssig scheinen, die erste der angeführten Bestimmungen vorzunehmen, und einfacher, einen Theil der Mischung abzuwägen und in der davon gebildeten Natronseife das Harz zu bestimmen. Man begegnet aber hier verschiedenen Schwierigkeiten. Denn entweder muss alle die gebildete Seife, die überdies gepulvert werden soll, in die Flasche zur Behandlung mit der Aethermischung gebracht werden, oder sie muss bis zum constanten Gewichte getrocknet werden, damit ein Theil für die Bestimmung abgewogen werden kann. Auf die erste Weise erleidet man leicht Verlust, auf die letzte opfert man viel Zeit, u. a. weil man die einigermaassen eingetrocknete Mischung nicht pulverisiren darf. Man erreicht daher sowohl sicherer als schneller das Ziel nach dem oben angegebenen Verfahren.

2) Es ist nicht zweckmässig, eine voraus bereitete Aethermischung zuzusetzen, statt, wie oben, mit dem Alkohol allein anzufangen; denn man würde in solchem Falle nicht gut Wärme anwenden können, weil das Mischungsverhältniss durch mögliches Verdunsten gestört werden könnte, und die umgeschüttelte Mischung klärt sich alsdann auch so schwierig, dass man sie mehrere Tage muss stehen lassen, um einen Theil der Lösung klar von der ungelösten Fettseife abgiessen zu können. Die Mischung zu filtriren, was in der obengenannten Art,

und wieder ein paar Tage bei 100° hingestellt. Was für die einzelnen Bestimmungen benutzt werden sollte, wurde sogleich nach dem Erkalten in verschlossenem Glase gewogen.

Bei einer besonderen Bestimmung gab die Fettseife, nach Lösen in Wasser, Zusatz von Salzsäure u. s. w. 88,67 pCt. fette Säuren (Hydrate) mit einem Schmelzpunkte von 30°. 6 Grm. Fettseife entsprechen also 5,32 Grm. fetten Säuren. — Ebenso entsprechen 5 Grm. Colophonium, als Sylvinsäureanhydrid u. dergl. betrachtet, 5,15 Grm. Sylvinsäurehydrat und dergl.

Die fetten Säuren und das Harz, die aus der dargestellten Seife ausgeschieden werden konnten, verhielten sich also zu einander wie 5,32 : 5,15, oder ihre Mischung sollte 50,81 pCt. fette Säuren und 49,19 pCt. Harz (beide als Hydrate) enthalten.

Die Analyse dieser Seifenmischung nach dem angeführten Verfahren gab folgendes Resultat:

a. Bestimmung des Gesammtgewichts der fetten Säuren und des Harzes. Es wurden 2,116 Grm. Seife angewandt und daraus 1,205 Grm. fette Säuren + Harz (Hydrate) erhalten. 100 Gewichtstheile Seife gaben also 56,94 Gewichtstheile fette Säuren + Harz.

b. Bestimmung des Harzes allein. Es wurden 3,616 Grm. Seife, 20 CC.

wo Wärme angewandt wurde, keine Schwierigkeit darbietet, lässt sich auch in diesem Falle nicht auf eine für quantitative Bestimmungen befriedigende Weise thun.

3) Das Trocknen der ausgeschiedenen fetten Säuren und des Harzes muss bei einer Wärme von gegen 100° geschehen, so dass auch das Harz einigermaassen flüssig und dadurch in den Stand gesetzt wird, das mechanisch eingeschlossene Wasser abzugeben, und es muss ungefähr 6 Stunden fortgesetzt werden. Durch besondere Versuche, bei welchen ich von einer gewogenen Menge Colophonium ausging, welches in Natron gelöst, durch Salzsäure wieder gefällt wurde, u. s. w., und wo ich das erhaltene, bei 100° hingestellte „Harzsäurehydrat" Stunde nach Stunde wog, habe ich gefunden, dass nach Verlauf der angeführten Zeit sein Gewicht mit dem, welches die Berechnung gab (die Wassermenge des Hydrates = 2,98 pCt.) übereinstimmte. Bis zu constantem Gewichte zu trocknen, lässt sich weder bei dem ungemischten noch bei dem mit fetten Säuren gemischten Harze thun, theils weil das Harzhydrat, obwohl sehr langsam, das chemisch gebundene Wasser abgeben und das Anhydrid bilden kann, theils weil die Oelsäure einerseits eine Oxydation erleiden kann und andererseits etwas flüchtig ist. Diese, wie ich glaube, in der Analyse nicht immer gehörig beachteten Umstände machen selbstverständlich eine genaue Bestimmung schwieriger; wenn man aber, auch in Bezug auf diesen Punkt, nach der angeführten Vorschrift arbeitet, wird man nichtsdestoweniger sehr befriedigende Resultate erhalten können (s. weiter die oben mitgetheilten Zahlenbelege).

Alkohol und 100 CC. Aether auf die beschriebene Weise angewandt. 47 CC. Lösung gaben 0,391 Grm. Harz (Hydrat), was für 120 CC. Lösung 0,9983 Grm. Harz entspricht. 100 Gewichtstheile Seife gaben also 27,61 Gewichtstheile Harz.

Die aus 100 Gewichtstheilen Seife ausgeschiedene Säuremischung enthält also 56,94 — 27,61 = 29,33 Gewichtstheile fette Säuren, oder das Verhältniss ist:

	berechnet:	gefunden:
fette Säuren	50,81	51,51
Harz	49,19	48,49
	100,00	100,00

Vorgelegte Seifenmischungen, die nur Natron als Base enthalten, können, wie man leicht sieht, geradezu nach dem oben genannten Verfahren untersucht werden; sie müssen nur getrocknet und gepulvert werden u. s. w. Liegt dagegen eine gemischte Kaliseife vor, dann muss man zuerst auf gewöhnliche Weise ihren Gesammtgehalt an fetten Säuren und Harz (als Hydrate) bestimmen, und darauf aus einer willkürlichen Menge der Seife soviel von derselben Säuremischung ausscheiden, als für die zwei Analysen nöthig, durch welche das Mischungsverhältniss derselben bestimmt werden soll. — Dass man von den gefundenen Stoffmengen das Hydratwasser abziehen muss, wenn man zuletzt den Inhalt der Seife an fetten Säuren und Harz berechnen soll, braucht kaum bemerkt zu werden.

Ein paar Monate später als voranstehende Untersuchung der Königl. Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften vorgelegt war (in ihrer Sitzung am 13. Juni 1873), wurde ich durch Dingler's polytechn. Journal, 207. Bd. 1873, mit einer Arbeit von F. Jean über denselben Gegenstand, den ich hier behandelt habe, bekannt, und da ich, ehe die Abhandlung gedruckt wurde, Gelegenheit fand, ein paar Bemerkungen über gedachte Arbeit hinzuzufügen, werde ich diese auch hier mittheilen.

Jean's Vorschlag für die Untersuchung derartiger Seifenmischungen besteht zunächst darin, dass man 1) eine Lösung der Seife mit starkem Natron mischen, darauf filtriren und den erhaltenen Niederschlag, der aus der Fettseife und einem Theile der Harzseife besteht, mit Natron waschen soll; 2) aus dem Filtrate, welches den übrigen Theil des Harzes enthält, soll dieses mittelst verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden wer-

den u. s. w.; 3) den durch das Natron erzeugten Niederschlag soll man wieder in Wasser auflösen, die Lösung mit Chlorbaryum fällen, filtriren, den erhaltenen Niederschlag, der aus harzsaurem Baryt und Barytsalzen der fetten Säuren besteht, auswaschen und trocknen; 4) den Barytniederschlag soll man mit Aether, der nur den harzsauren Baryt löst, behandeln und die ätherische Lösung zur Trockne verdunsten, darauf Wasser zusetzen, den Rest des Harzes durch Säure ausscheiden u. s. w. — Man wird bemerken, dass der erste Theil dieses Verfahrens mit dem, was ich oben (I. A, 4, S. 26) ausgeführt habe, übereinstimmt: dass man nämlich mittelst Natrons einen Theil des Harzes abscheiden und darauf nachweisen kann, vorausgesetzt, dass die gegebene Mischung nicht viel Oelsäure enthält. Allein ich habe auch Seite 28 angedeutet, dass im entgegengesetzten Falle sich ein solches Verfahren nicht einmal für die qualitative Analyse eigne, weil eine ansehnliche Menge Oelsäure in der Lösung neben dem harzsauren Natron verbleibt, woraus wieder folgt, dass das Filtrat von dem genannten Natronniederschlage durch Ansäuern nicht ungemischtes Harz geben kann. Wenn der Verfasser ferner angibt, dass die zwei Barytsalze mittelst Aethers getrennt werden sollen, dann muss ich dazu bemerken, dass im reinen, d. h. wasser- und alkoholfreien Aether harzsaurer Baryt (durch Fällung von harzsaurem Ammon mit Chlorbaryum, Auswaschen und Trocknen dargestellt) sich nur äusserst wenig und jedenfalls so wenig auflöst, dass seine Trennung von den Barytsalzen der fetten Säuren sich dadurch allein nicht ausführen lässt. Wie der Aether, d. h. eine Aethermischung, die dazu gebraucht werden kann, beschaffen sein muss, bedarf daher näherer Beleuchtung.

Ueber die Gerbsäure der Dividivi-Schoten und deren Beziehung zur Gallussäure.

Von

Julius Löwe.

Die Schoten des in Süd-Amerika wachsenden Strauches Caesalpina coriaria enthalten bekanntlich in ihren äusseren Schalen unter der Epidermis eine reichliche Menge eines Gerbstoffes, welcher deshalb diese Früchte geschätzt für die Gerberei macht. Ueber die Natur dieses Gerbstoffes ist bis heute wenig Zuverlässiges veröffentlicht worden und

Beschaffenheit ausgesüsst. Aus dem Filtrate, welches das «harzsaure» Natron enthält, wird darauf das Harz durch Abdampfen und Zusatz von Salzsäure u. s. w. oder durch Zusatz von Wasser und Salzsäure u. s. w. ausgeschieden, wobei es auch zweckmässig sein kann, Aether unter gutem Umschütteln zuzufügen, die ätherische Lösung abzuscheiden u. s. w. Aus der Fettseife werden die fetten Säuren auf gewöhnliche Weise ausgeschieden.

3) Die gegebene Mischung wird in der Wärme in Weingeist von 80 pCt. gelöst, und die Lösung mit einer weingeistigen Lösung von Chlorcalcium (aus 1 Th. trockenem Chlorcalcium und 15 Th. Weingeist von 80 pCt. bereitet) sammt soviel weingeistigem Ammon (wässeriges Ammon mit 5 Mal soviel Alkohol gemischt) als nöthig, um gerade alkalische Reaction zu geben, niedergeschlagen. Nach vollständiger Erkaltung wird filtrirt. Der Niederschlag, der aus stearinsaurem und palmitinsaurem Kalk besteht, wird mit Weingeist von 80 pCt. ausgesüsst und darauf auf gewöhnliche Weise mit Salzsäure zersetzt; (was sich nicht geradezu vom Filter abnehmen lässt, kann durch Aufgiessen von heissem, salzsäurehaltigem Weingeist gelöst werden). Das Filtrat, welches den harzsauren Kalk enthält, wird verdunstet und mit Salzsäure angesäuert u. s. w., oder mit Wasser und Salzsäure gemischt u. s. w. (siehe oben).

4) Die gegebene Mischung wird in der Wärme in verdünntem Natron ohne grösseren Ueberschuss als nöthig gelöst, und die gebildete Lösung im Wasserbade vollständig eingetrocknet. Der trockene Rest wird fein gerieben und mit einer Mischung von 1 Vol. Weingeist von 98 pCt. und 5 Vol. Aether behandelt, anfangs unter Erwärmung, dann aber nur durch Stehen während ein Paar Stunden in einem verschlossenen Glase unter fleissigem Umschütteln. Dadurch wird nur das harzsaure Natron gelöst. Die Mischung wird durch ein mit derselben Aethermischung benetztes Filter filtrirt und das damit ausgesüsste Ungelöste, welches aus stearinsaurem und palmitinsaurem Natron besteht, auf gewöhnliche Weise zur Darstellung der fetten Säuren behandelt. Aus dem ätherischen Filtrate, welches das harzsaure Natron enthält, wird das Harz durch Abdampfen, Auflösen des trockenen Restes in wenig Wasser, Zusatz von Salzsäure, Schütteln, Erwärmung u. s. w. dargestellt.

Uebrigens kann man, wenn man in einer solchen Mischung nur «Harz nachweisen» will, einen Theil desselben auf folgende leichtere Weise darstellen: Man löst wie oben die Mischung im schwachen Natron auf, setzt aber dann stärkeres Natron, so lange ein Niederschlag entsteht,

hinzu. Dadurch scheidet sich alle Fettseife und ein Theil der Harzseife aus, allein ein ansehnlicher Theil der letzteren bleibt gelöst. Filtrirt man dann und säuert das Filtrat mit Salzsäure, so bekommt man das Harz als einen losen Niederschlag, der sich durch Schütteln und Erwärmen zu einer in der Wärme halbflüssigen, nach dem Erkalten harten und spröden Masse ansammelt. — Dass die gemischte Seife, welche auf dem Filter verblieb, auf die erst genannte Art weiter behandelt werden kann, versteht sich von selbst.

B) Liegt eine Mischung von gewöhnlichem Harze, Stearinsäure, Palmitinsäure und einer namhaften Menge Oelsäure vor, so kann die Trennung nicht, oder doch nur sehr unvollständig, nach der ersten und der zweiten der oben beschriebenen Methoden ausgeführt werden, denn die Oelsäure verhält sich dabei wie das Harz und bleibt ihm also beigemischt.

Dagegen kann eine solche Mischung, wenn sie nur keine verhältnissmässig grosse Menge Oelsäure enthält, recht gut nach der dritten Methode untersucht werden; denn, wenn auch das Filtrat vom Kalkniederschlage etwas ölsauren Kalk neben dem harzsauren Kalk enthält, und folglich durch Zusatz der Salzsäure freie Oelsäure neben dem freien Harze gibt, so verbleibt doch ein Theil der so ausgeschiedenen Oelsäure fein zertheit in der Flüssigkeit (welche deshalb ein milchiges Aussehen bekommt, was sie sonst nach Erwärmung nicht hat), während der grösste Theil des Harzes sich zu einer wohl weichen und klebrigen, aber doch deutlich harzartigen Masse sammelt. Aus der milchigen Flüssigkeit kann die Oelsäure durch Aether ausgezogen werden, und aus dem Kalkniederschlag stellt man die fetten Säuren wie gewöhnlich dar.

Die vollständigste Trennung des Harzes von den genannten fetten Säuren wird indessen nach der vierten Methode erreicht und insofern die Oelsäure in der Mischung nicht sehr vorherrscht, ist hier in Betreff der Einzelheiten der Arbeit nichts Weiteres hinzuzufügen; aus einer Mischung mit fetten Säuren in einem solchen gegenseitigen Verhältnisse, wie sie in gewöhnlichen Seifen vorkommen, wird das Harz auf die Weise leicht in hartem und sprödem Zustande ausgeschieden. Ist aber die Oelsäure ganz überwiegend, dann muss man, um das Harz in solchem spröden Zustande zu bekommen, darauf Acht geben, erstens: dass die natronhaltige Mischung eingetrocknet wird, bis alle Feuchtigkeit entfernt ist, dass der trockene Rest, gleich nachdem er aus der Wärme weggenommen ist, pulverisirt wird, und dass er ebenso gleich darauf mit

der Aethermischung behandelt wird, damit er nicht Feuchtigkeit aus der Atmosphäre einsauge, — und zweitens: dass die Aethermischung aus wasserfreiem Alkohol und wasser- und alkoholfreiem Aether bereitet werden muss; denn selbst bei ganz wenig Wasser oder zuviel Alkohol kann sie etwas ölsaures Natron auflösen, und in solchem Falle wird das Harz weich oder sogar klebrig. Gibt man aber auf das hier Angeführte Acht, dann bekommt man das Harz hart und spröde, selbst wenn es mit Oelsäure allein gemischt war.

Die unter 4, im letzten Stücke, für die Nachweisung des Harzes angeführte Methode kann auch hier angewandt werden, sofern die Oelsäure nicht viel im Verhältniss zu den anderen fetten Säuren der Mischung ausmacht. Im entgegengesetzten Falle ist sie nicht zweckmässig, weil eine ansehnliche Menge ölsaures Natron in dem Natron gelöst bleibt.

C) Die qualitative Untersuchung gegebener Mischungen von Harzseife und Fettseife kann, wenn die Seifen erst durch verdünnte Salzsäure zerlegt werden, selbstverständlich in Uebereinstimmung mit dem vorhergehenden ausgeführt werden. Auch ist klar, dass die Seifenmischung, wenn sie nur Natron als Base enthält, nur getrocknet zu werden braucht, um für die Methode 4 geradezu benutzt werden zu können. Enthält sie aber Kali als Base und zugleich eine ansehnliche Menge Oelsäure, dann muss man einen Umweg machen, weil ölsaures Kali in der Aethermischung ziemlich löslich ist. Man kann dann entweder die Kaliseife durch Auflösung in Wasser und Zusatz von einer starken Chlornatriumlösung in Natronseife umwandeln, wodurch indessen ein Theil der Harzseife gelöst bleibt, — oder, da die Umwandlung auf diese Weise unvollständig ist, die Seife mit Salzsäure zerlegen und die ausgeschiedene und gehörig gereinigte Mischung des Harzes und der fetten Säuren mit Natron behandeln, u. s. w.

II.

Wie bei der qualitativen Analyse, so macht die Oelsäure auch bei der quantitativen Analyse der oben genannten Mischungen viel grössere Schwierigkeit als die Stearinsäure und die Palmitinsäure. Sind nur diese zwei anwesend oder von einer verhältnissmässig geringen Menge Oelsäure begleitet, kann das Harz, wenn auch nicht gleich genau, auf mehrere Weisen bestimmt werden (s. A), während es im entgegengesetzten Falle nur nach der unter A, 4 (vergl. B) erwähnten Methode bestimmt werden

kann. Diese Methode stützt sich also darauf, dass «harzsaures» Natron in einer Mischung von 5 Vol. Aether und 1 Vol. Alkohol löslich ist, während die Natronsalze der fetten Säuren in derselben unlöslich oder sehr schwer löslich sind (s. unten).

Ich habe oben gesagt, dass die gedachte Aethermischung aus wasser- und alkoholfreiem Aether und wasserfreiem Alkohol bereitet werden muss, wenn die Fettseife nur oder vorzugsweise Oelsäure enthält; um aber den Einfluss, den sowohl die Reinheit als das Mischungsverhältniss auf den Ausfall der Arbeit hat, zu beleuchten, werde ich einige Versuche mit einer Mischung von harzsaurem und reinem ölsaurem Natron (namentlich solchem, welches kein stearinsaures und palmitinsaures Natron enthielt, so dass die gemischte Seife gerade von der schwierigsten Art war) und verschiedenen Aethermischungen hier mittheilen. Wenn ich diese Seife in vollkommen trocknem Zustande mit einer Mischung von wasser- und alkoholfreiem Aether und wasserfreiem Alkohol in dem genannten Verhältnisse (5 : 1) behandelte, bekam ich am Schlusse der Arbeit das Harz in ganz hartem und sprödem Zustande. War die Aethermischung dagegen aus Weingeist von 98 pCt., übrigens aber mit demselben Aether und in denselben Verhältnissen bereitet, so wurde das Harz etwas weich, doch nicht klebrig. Und war sie endlich aus gleich grossen Volumina wasser- und alkoholfreiem Aether und wasserfreiem Alkohol bereitet, dann fiel das Harz ziemlich weich und klebrig aus und war also deutlich ölsäurehaltig. Es ist eben um sicher zu sein, dass die Mischung nicht mehr als ein Sechstel Alkohol enthalten kann, erforderlich, dass man nur ganz reinen Aether zu ihrer Bereitung anwendet.

Bevor ich das Verfahren bei der quantitativen Bestimmung erörtere, muss ich noch einige Mittheilungen über die Löslichkeit der fraglichen Salze in gedachter Aethermischung machen.

Um die Löslickeit der Natron-Fettseife zu bestimmen, habe ich eine gepulverte weisse Handelsseife, die so gut wie kalifrei war und fette Säuren vom Schmelzpunkte 30^0 enthielt, angewandt. Sie wurde zuerst durch Stehen während mehrerer Tage mit Aethermischung von oben genannter Beschaffenheit, Filtration und Auswaschen mit frischer Aethermischung von Spuren von freiem Fette, Glycerin u. dergl. gereinigt und darauf für den Versuch selbst in einer verschlossenen Flasche mit etwa 25 Mal soviel Aethermischung unter fleissigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur wieder hingestellt. Nach Verlauf von 5 Tagen wurden 38,5 CC. der gebildeten Lösung abgegossen, und daraus wurden

durch Abdampfen und vollständiges Trocknen 0,03 Grm. feste Substanz erhalten, welche, wie man erwarten konnte, wesentlich aus ölsaurem Natron bestand. 10 CC. Aethermischung lösen also 0,0078 Grm. auf, oder, da 10 CC. Aethermischung 7,292 Grm. wiegen (bestimmt bei 18°), so braucht 1 Gewichtstheil Seife (ölsaures Natron) 935 Gewichtstheile Aethermischung zur Lösung.

Was ferner die Löslichkeit der Natron-Harzseife betrifft, so habe ich sie auf dieselbe Weise bestimmt. Die Seife wurde durch Auflösen von gepulvertem Colophonium in schwachem Natron ohne grösseren Ueberschuss als nöthig und darauf folgendes Abdampfen im Wasserbade dargestellt. Ehe ich sie benutzte, wurde sie im gepulverten Zustande ein paar Tage bei 100° hingesetzt. Unmittelbar darauf wurde der Aether zugefügt und das Ganze drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter fleissigem Schütteln hingestellt. Von der klaren, stark gefärbten Lösung wurden 14 CC. abgegossen, und daraus wurde durch Abdampfen zur Trockne 1,27 Grm. feste Substanz erhalten. 10 CC. Aethermischung lösen also 0,917 Grm. auf, oder 1 Gewichtstheil harzsaures Natron braucht 7,9 Gewichtstheile Aethermischung zur Lösung.

Demnach besitzt Natron-Harzseife eine über 100 Mal so grosse Löslichkeit (118) in der Aethermischung als Natron-Fettseife.

Von reinem d. h. wasser- und alkoholfreiem Aether wird die Natron-Harzseife, wenn sie ganz trocken ist, nur sehr wenig gelöst. Durch Stehen damit in einer verschlossenen Flasche verbleibt der Aether mehrere Tage farblos, und erst später wird er schwach gelblich. 29 CC. der nach vierundzwanzigstündigem Stehen abgegossenen Flüssigkeit hinterliessen beim Verdunsten 0,023 Grm. trocknen Rest. Nach achttägigem Stehen gaben 19 CC. auf dieselbe Weise 0,041 Grm. feste Substanz. Das Gelöste war zum Theil unlöslich in Wasser und aus freiem Harze bestehend. Ich führe dieses an um darauf aufmerksam zu machen, theils dass Aether allein bei der Trennung der zwei Arten Seife die obengenannte Mischung gar nicht ersetzen kann, theils dass eine gegebene Natronseife auch dann, wenn sie Harzseife enthält, auf freies Fett mittelst Aethers geprüft werden kann, wenn man nur darauf Acht gibt, dass der Aether rein ist, und dass die Behandlung damit nicht länger als nöthig fortgesetzt wird. Von einer vielleicht mitfolgenden Spur Harz kann das neutrale Fett übrigens nachher durch schwachen Weingeist befreit werden.

Wenn nun Harz und fette Säuren neben einander bestimmt werden sollen, dann verfährt man, unter Voraussetzung, dass sie im freien Zustande vorliegen, auf folgende Weise: Man löst einen willkürlichen Theil von der Mischung bei 100° in schwachem Natron (Natronlauge vom spec. Gewicht 1,1 mit 6 Mal so viel Wasser verdünnt) ohne grösseren Ueberschuss als nöthig auf, verdunstet im Wasserbade, pulvert die trockene Seife fein und stellt sie wieder bei 100° zum vollständigen Trocknen hin. In einem Theil des Pulvers bestimmt man jetzt das Harz und die fetten Säuren zusammen und in einem anderen Theil das Harz allein, wonach die fetten Säuren durch Subtraction gefunden werden. Die erste Bestimmung wird auf gewöhnliche Art ausgeführt: Man löst nämlich das abgewogene Pulver unter Erwärmung in Wasser auf, setzt Salzsäure hinzu, lässt das Ganze 24 Stunden stehen, damit das Gefällte sich sammeln kann, filtrirt auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht zuerst mit kaltem, später mit warmem Wasser bis zu Entfernung von Chlorwasserstoffsäure aus, trocknet bei 100° und wägt. Bei der zweiten Bestimmung thut man das gewogene Pulver (ein paar Gramm) in eine Flasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel und fügt für jedes Gramm angewandter Seife 5 bis 10 CC. wasserfreien Alkohol hinzu. Sicherheitshalber bezeichnet man den Flüssigkeitsstand in der Flasche durch eine Marke und erwärmt dann, nach gutem Ueberbinden des Stöpsels, ein paar Stunden lang auf etwa 80°. Dadurch werden die Harzseife und ein Theil der Fettseife gelöst. Darauf lässt man die Flasche abkühlen (die Lösung wird dann von ausgeschiedener Fettseife trübe), und nachdem man sich vergewissert hat, dass der Alkohol an der Marke steht, oder, wenn etwas davon verdunstet ist, das Fehlende zugesetzt hat, fügt man für jeden Cubikcentimeter angewandten Alkohols 5 CC. wasser- und alkoholfreien Aether hinzu und bezeichnet wieder den Flüssigkeitsstand durch eine Marke. Durch den Zusatz des Aethers entsteht ein reichlicher, voluminöser Niederschlag von Fettseife; lässt man aber die Mischung, nachdem man sie während der ersten paar Stunden einige Male geschüttelt hat, 24—48 Stunden ruhig bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann klärt sie sich gut, und man kann soviel von der Lösung, als man für die Bestimmung braucht, geradezu abgiessen. Man giesst nun einen Theil der Lösung in ein in CC. eingetheiltes Glas, leert sie in ein kleines Becherglas aus, spült das Glas nach, verdunstet bis zur Trockne, löst die trockene Harzseife wieder in Wasser auf und fällt das Harz durch Salzsäure. Nach Stehen während 24 Stunden, wobei

das Ausgeschiedene sich besser absetzt, filtrirt man auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht zuerst mit kaltem, nachher mit warmem Wasser bis zu Entfernung der Salzsäure aus, trocknet bei 100⁰ und wägt nach Verlauf von 5—6 Stunden. Aus dem so erhaltenen Gewichte wird das Harz für die ganze Anzahl CC. Lösung berechnet u. s. w. — Verlangt man eine nähere Untersuchung der ungelösten Fettseife, dann wird der übrige Inhalt der Flasche auf ein Filter, welches in einem mit Deckel versehenen Trichter angebracht und mit der gedachten Aethermischung benetzt ist, gebracht, hier mit frischer Aethermischung ausgesüsst u. s. w. Die Lösung filtrirt leicht und kann, wenn sie gegen Verdampfen geschützt in einem eingetheilten Glase aufgesammelt wird, nöthigenfalls ebenso wie die geradezu abgegossene zur Bestimmung des Harzes angewandt werden; dass man aber in solchem Falle ein trockenes Filter nehmen muss, versteht sich von selbst *).

Von Versuchen, die ich um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen angestellt habe, werde ich folgende anführen, wozu ich eine gemischte Seife benutzte, die ich durch Auflösen von 5 Gramm hellen Colophoniums in schwachem Natron ohne nennenswerthen Ueberschuss, Zusatz von 6 Gramm weisser Natron-Fettseife und Eintrocknen im Wasserbade dargestellt hatte. Die feste Mischung wurde darauf fein gepulvert

*) Zu der obenstehenden Anweisung zur Ausführung der Arbeit muss ich noch ein paar Bemerkungen hinzufügen:

1) Liegen die fetten Säuren und das Harz, wie oben vorausgesetzt, im freien Zustande vor, dann könnte es wohl bei erstem Anblicke als überflüssig scheinen, die erste der angeführten Bestimmungen vorzunehmen, und einfacher, einen Theil der Mischung abzuwägen und in der davon gebildeten Natronseife das Harz zu bestimmen. Man begegnet aber hier verschiedenen Schwierigkeiten. Denn entweder muss alle die gebildete Seife, die überdies gepulvert werden soll, in die Flasche zur Behandlung mit der Aethermischung gebracht werden, oder sie muss bis zum constanten Gewichte getrocknet werden, damit ein Theil für die Bestimmung abgewogen werden kann. Auf die erste Weise erleidet man leicht Verlust, auf die letzte opfert man viel Zeit, u. a. weil man die einigermaassen eingetrocknete Mischung nicht pulverisiren darf. Man erreicht daher sowohl sicherer als schneller das Ziel nach dem oben angegebenen Verfahren.

2) Es ist nicht zweckmässig, eine voraus bereitete Aethermischung zuzusetzen, statt, wie oben, mit dem Alkohol allein anzufangen; denn man würde in solchem Falle nicht gut Wärme anwenden können, weil das Mischungsverhältniss durch mögliches Verdunsten gestört werden könnte, und die umgeschüttelte Mischung klärt sich alsdann auch so schwierig, dass man sie mehrere Tage muss stehen lassen, um einen Theil der Lösung klar von der ungelösten Fettseife abgiessen zu können. Die Mischung zu filtriren, was in der obengenannten Art,

und wieder ein paar Tage bei 100° hingestellt. Was für die einzelnen Bestimmungen benutzt werden sollte, wurde sogleich nach dem Erkalten in verschlossenem Glase gewogen.

Bei einer besonderen Bestimmung gab die Fettseife, nach Lösen in Wasser, Zusatz von Salzsäure u. s. w. 88,67 pCt. fette Säuren (Hydrate) mit einem Schmelzpunkte von 30°. 6 Grm. Fettseife entsprechen also 5,32 Grm. fetten Säuren. — Ebenso entsprechen 5 Grm. Colophonium, als Sylvinsäureanhydrid u. dergl. betrachtet, 5,15 Grm. Sylvinsäurehydrat und dergl.

Die fetten Säuren und das Harz, die aus der dargestellten Seife ausgeschieden werden konnten, verhielten sich also zu einander wie 5,32 : 5,15, oder ihre Mischung sollte 50,81 pCt. fette Säuren und 49,19 pCt. Harz (beide als Hydrate) enthalten.

Die Analyse dieser Seifenmischung nach dem angeführten Verfahren gab folgendes Resultat:

a. Bestimmung des Gesammtgewichts der fetten Säuren und des Harzes. Es wurden 2,116 Grm. Seife angewandt und daraus 1,205 Grm. fette Säuren + Harz (Hydrate) erhalten. 100 Gewichtstheile Seife gaben also 56,94 Gewichtstheile fette Säuren + Harz.

b. Bestimmung des Harzes allein. Es wurden 3,616 Grm. Seife, 20 CC.

---

wo Wärme angewandt wurde, keine Schwierigkeit darbietet, lässt sich auch in diesem Falle nicht auf eine für quantitative Bestimmungen befriedigende Weise thun.

3) Das Trocknen der ausgeschiedenen fetten Säuren und des Harzes muss bei einer Wärme von gegen 100° geschehen, so dass auch das Harz einigermaassen flüssig und dadurch in den Stand gesetzt wird, das mechanisch eingeschlossene Wasser abzugeben, und es muss ungefähr 6 Stunden fortgesetzt werden. Durch besondere Versuche, bei welchen ich von einer gewogenen Menge Colophonium ausging, welches in Natron gelöst, durch Salzsäure wieder gefällt wurde, u. s. w., und wo ich das erhaltene, bei 100° hingestellte „Harzsäurehydrat" Stunde nach Stunde wog, habe ich gefunden, dass nach Verlauf der angeführten Zeit sein Gewicht mit dem, welches die Berechnung gab (die Wassermenge des Hydrates = 2,98 pCt.) übereinstimmte. Bis zu constantem Gewichte zu trocknen, lässt sich weder bei dem ungemischten noch bei dem mit fetten Säuren gemischten Harze thun, theils weil das Harzhydrat, obwohl sehr langsam, das chemisch gebundene Wasser abgeben und das Anhydrid bilden kann, theils weil die Oelsäure einerseits eine Oxydation erleiden kann und andererseits etwas flüchtig ist. Diese, wie ich glaube, in der Analyse nicht immer gehörig beachteten Umstände machen selbstverständlich eine genaue Bestimmung schwieriger; wenn man aber, auch in Bezug auf diesen Punkt, nach der angeführten Vorschrift arbeitet, wird man nichtsdestoweniger sehr befriedigende Resultate erhalten können (s. weiter die oben mitgetheilten Zahlenbelege).

Alkohol und 100 CC. Aether auf die beschriebene Weise angewandt. 47 CC. Lösung gaben 0,391 Grm. Harz (Hydrat), was für 120 CC. Lösung 0,9983 Grm. Harz entspricht. 100 Gewichtstheile Seife gaben also 27,61 Gewichtstheile Harz.

Die aus 100 Gewichtstheilen Seife ausgeschiedene Säuremischung enthält also 56,94 — 27,61 = 29,33 Gewichtstheile fette Säuren, oder das Verhältniss ist:

	berechnet:	gefunden:
fette Säuren	50,81	51,51
Harz	49.19	48.49
	100,00	100,00

Vorgelegte Seifenmischungen, die nur Natron als Base enthalten, können, wie man leicht sieht, geradezu nach dem oben genannten Verfahren untersucht werden; sie müssen nur getrocknet und gepulvert werden u. s. w. Liegt dagegen eine gemischte Kaliseife vor, dann muss man zuerst auf gewöhnliche Weise ihren Gesammtgehalt an fetten Säuren und Harz (als Hydrate) bestimmen, und darauf aus einer willkürlichen Menge der Seife soviel von derselben Säuremischung ausscheiden, als für die zwei Analysen nöthig, durch welche das Mischungsverhältniss derselben bestimmt werden soll. — Dass man von den gefundenen Stoffmengen das Hydratwasser abziehen muss, wenn man zuletzt den Inhalt der Seife an fetten Säuren und Harz berechnen soll, braucht kaum bemerkt zu werden.

Ein paar Monate später als voranstehende Untersuchung der Königl. Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften vorgelegt war (in ihrer Sitzung am 13. Juni 1873), wurde ich durch Dingler's polytechn. Journal. 207. Bd. 1873, mit einer Arbeit von F. Jean über denselben Gegenstand, den ich hier behandelt habe, bekannt, und da ich, ehe die Abhandlung gedruckt wurde, Gelegenheit fand, ein paar Bemerkungen über gedachte Arbeit hinzuzufügen, werde ich diese auch hier mittheilen.

Jean's Vorschlag für die Untersuchung derartiger Seifenmischungen besteht zunächst darin, dass man 1) eine Lösung der Seife mit starkem Natron mischen, darauf filtriren und den erhaltenen Niederschlag, der aus der Fettseife und einem Theile der Harzseife besteht, mit Natron waschen soll; 2) aus dem Filtrate, welches den übrigen Theil des Harzes enthält, soll dieses mittelst verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden wer-

den u. s. w.; 3) den durch das Natron erzeugten Niederschlag soll man wieder in Wasser auflösen, die Lösung mit Chlorbaryum fällen, filtriren, den erhaltenen Niederschlag, der aus harzsaurem Baryt und Barytsalzen der fetten Säuren besteht, auswaschen und trocknen; 4) den Barytniederschlag soll man mit Aether, der nur den harzsauren Baryt löst, behandeln und die ätherische Lösung zur Trockne verdunsten, darauf Wasser zusetzen, den Rest des Harzes durch Säure ausscheiden u. s. w. — Man wird bemerken, dass der erste Theil dieses Verfahrens mit dem, was ich oben (I. A, 4, S. 26) ausgeführt habe, übereinstimmt: dass man nämlich mittelst Natrons einen Theil des Harzes abscheiden und darauf nachweisen kann, vorausgesetzt, dass die gegebene Mischung nicht viel Oelsäure enthält. Allein ich habe auch Seite 28 angedeutet, dass im entgegengesetzten Falle sich ein solches Verfahren nicht einmal für die qualitative Analyse eigne, weil eine ansehnliche Menge Oelsäure in der Lösung neben dem harzsauren Natron verbleibt, woraus wieder folgt, dass das Filtrat von dem genannten Natronniederschlage durch Ansäuern nicht ungemischtes Harz geben kann. Wenn der Verfasser ferner angibt, dass die zwei Barytsalze mittelst Aethers getrennt werden sollen, dann muss ich dazu bemerken, dass im reinen, d. h. wasser- und alkoholfreien Aether harzsaurer Baryt (durch Fällung von harzsaurem Ammon mit Chlorbaryum, Auswaschen und Trocknen dargestellt) sich nur äusserst wenig und jedenfalls so wenig auflöst, dass seine Trennung von den Barytsalzen der fetten Säuren sich dadurch allein nicht ausführen lässt. Wie der Aether, d. h. eine Aethermischung, die dazu gebraucht werden kann, beschaffen sein muss, bedarf daher näherer Beleuchtung.

Ueber die Gerbsäure der Dividivi-Schoten und deren Beziehung zur Gallussäure.

Von

Julius Löwe.

Die Schoten des in Süd-Amerika wachsenden Strauches Caesalpina coriaria enthalten bekanntlich in ihren äusseren Schalen unter der Epidermis eine reichliche Menge eines Gerbstoffes, welcher deshalb diese Früchte geschätzt für die Gerberei macht. Ueber die Natur dieses Gerbstoffes ist bis heute wenig Zuverlässiges veröffentlicht worden und

so viel mir bekannt, ist es nur Stenhouse, der die Verschiedenheit der Gerbsäure der Dividivi-Schoten mit dem Galläpfelgerbstoff hervorhob, da ersterer beim Erhitzen nicht wie letzterer Pyrogallussäure liefere. Nach anderen kurzen Angaben soll die Gerbsäure der Dividivi zu den Brenzkatechin liefernden Gerbsäuren gehören (Graham-Otto org. Chemie Bd. III, S. 135). Nach meinen Versuchen steht die Gerbsäure der Dividivi-Schoten in nächster Beziehung zur Gallussäure oder Gallusgerbsäure ist nämlich ein Product der Einwirkung von Sauerstoff auf eine dieser beiden genannten Verbindungen und lässt sich entstanden denken als durch Austritt von 2 Atomen H in Form von $H_2Θ$ aus der Gallussäure oder durch directe Aufnahme von 1 Atom Θ zur Gallusgerbsäure, als oxydirte Galläpfelgerbsäure. — Ich will im Nachstehenden kurz die Gewinnungsart dieser Gerbsäure aus den Dividivi-Schoten angeben, um daraus die gewonnenen analytischen Resultate darzulegen. Nur möchte ich schon hier hervorheben, dass die anzuführenden Analysen nicht das Ergebniss von einer Substanz sind, ein Verfahren, welches weniger beweisend und von Zufälligkeit frei gewesen wäre, sondern diese Analysen stammen von Proben, welche auf die verschiedenste Art gereinigt wurden, und vor deren Befund ich selbst so lange zweifelnd stand, bis mir das übereinstimmende Resultat, wie die anderen Erscheinungen den obigen Ausspruch aufzwangen.

5 Kilo der zerkleinerten Schoten wurden kalt wiederholt mit Weingeist erschöpft, die dunkle Lösung durch Flanell geschlagen und darauf der Weingeist im Wasserbade bei mässiger Temperatur und gehindertem Luftzutritt bis auf den letzten Antheil abgezogen. Der syrupdicke Rückstand in einer grösseren Menge destillirten Wassers verflüssigt, trübte sich unter Ausscheidung eines bräunlich gefärbten Absatzes, welcher leicht mittelst Filtration von der dunklen, wässrigen Lösung getrennt werden konnte. Beim Uebergiessen mit heissem Weingeist wurde besagter Niederschlag hellgelb gefärbt, jedoch zum kleinsten Theile von dem Lösungsmittel aufgenommen, während der dunkel färbende Antheil, verflüssigt in Weingeist, in bräunlicher Lösung ablief. Der lichtlederfarbige in Weingeist unlösliche Rückstand bestand nach genauer Prüfung nur aus reiner Ellagsäure. Da nun die Ellagsäure in Weingeist so gut wie unlöslich ist, so konnte diese Säure natürlich in solcher hier auftretenden Menge aus den Schoten mittelst Weingeistes nicht extrahirt worden sein, sondern sie musste vielmehr in Folge der höheren Temperatur während der Destillation des Weingeistes sich erst gebildet haben, eine Erscheinung, welche auf die Natur der hier auftretenden Gerbsäure

hinwies. Die braune von genanntem Niederschlage abfiltrirte wässrige Lösung wurde bis zur Sättigung mit reinem festem Kochsalz vermischt, durch welchen Zusatz sich fast alle gelöste Gerbsäure als amorphe, klebende und sich zusammenballende Masse abschied. Nach 12 Stunden wurde die klare gelblich gefärbte Kochsalzlösung von dem Niederschlag abgegossen, letzterer wieder in Wasser gelöst und nochmals auf gleiche Weise mit Kochsalz ausgefällt und diese Operation in gleicher Art 3—4 mal wiederholt, um so weit als möglich die hier auftretende Gallussäure von der Fällung zu trennen, denn aus den vereinigten gesättigten Kochsalzlösungen konnte durch Schütteln mit Essigäther zum kleineren Theile Gerbsäure, zum grösseren hingegen Gallussäure gewonnen und deren Gegenwart durch Analyse festgestellt werden. Durch eine Kochsalzlösung, bereitet aus 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 1 Vol. Wasser, wurde die durch Kochsalz ausgeschiedene Gerbsäure kalt ausgezogen, die gelbbraune Auflösung filtrirt, ihr die Gerbsäure durch öfteres Schütteln mit Essigäther entzogen, der Essigäther darauf im Wasserbade bei mässiger Temperatur abdestillirt, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mehrmals die Lösung mit Aether geschüttelt. Nach Entfernung des der wässrigen Auflösung anhängenden Aethers bei niedriger Temperatur blieb die Flüssigkeit 24 Stunden verschlossen stehen, konnte darauf filtrirt und neben Schwefelsäure zum Verdunsten und Austrocknen aufgestellt werden. Sie trocknete hier nach längerer Zeit zu einer bräunlichen, amorphen, rissigen, leicht abspringenden Masse aus, welche fein zerrieben ein gelbliches Pulver darstellt, etwas dunkler von Farbe als Gallusgerbsäure. Das feine Pulver theils mehrere Wochen neben Schwefelsäure, theils nahe bei 100° C getrocknet, lieferte nachstehende analytische Resultate:

Reihe I.

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Genommene Substanz	=	0,570	0,421	0,299	0,321	0,360	0,307	0,379	0,286
Gefunden $Є\Theta_2$	=	1,043	0,760	0,541	0,588	0,650	0,560	0,683	0,520
$Є$	=	0,2845	0,2073	0,148	0,1604	0,178	0,153	0,1863	0,142
%	=	49,913	49,240	49,500	49,97	49,445	49,84	49,16	49,65
Gefunden $H_2\Theta$	=	0,157	0,126	0,086	0,093	0,103	0,093	0,114	0,093
H_2	=	0,0175	0,014	0,0096	0,010	0,0115	0,0104	0,0127	0,0091
%	=	3,070	3,326	3,210	3,115	3,190	3,390	3,09	3,182

Mittel.

$Є$ = 49,523

H = 3,159.

Reihe II.

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Genommene Substanz	=	0,419	0,318	0,370	0,241	0,380	0,385	0,310	0,252
Gefunden $Є\Theta_2$	=	0,753	0,580	0,675	0,437	0,695	0,700	0,566	0,460
$Є$	=	0,2054	0,1582	0,1841	0,1192	0,1896	0,191	0,1544	0,1254
$\%$	=	49,022	49,750	49,760	49,460	49,895	49,620	49,807	49,760
Gefunden $H_2\Theta$	=	0,127	0,086	0,105	0,065	0,105	0,113	0,089	0,071
H_2	=	0,0141	0,0096	0,0117	0,0073	0,012	0,026	0,0099	0,008
$\%$	=	3,365	3,020	3,160	3,020	3,160	3,280	3,194	3,174

Mittel.

$Є$ = 49,718
H = 3,172.

Reihe III.

		I.	II.	III.	IV.	V.
Genommene Substanz	=	0,475	0,368	0,540	0,356	0,3444
Gefunden $Є\Theta_2$	=	0,870	0,670	0,988	0,650	0,633
$Є$	=	0,2373	0,1830	0,2695	0,1773	0,17173
$\%$	=	49,960	49,730	49,907	49,803	49,864
Gefunden $H_2\Theta$	=	0,133	0,102	0,150	0,100	0,098
H_2	=	0,015	0,0116	0,017	0,011	0,011
$\%$	=	3,160	3,098	3,150	3,090	3,194

Mittel.

$Є$ = 49,853
H = 3,138.

Diese gefundene Zusammensetzung entspricht befriedigend der Formel $= Є_{14} H_{10} \Theta_{10}$ wie nachstehende Berechnung ergibt:

			In 100 Theilen.	Gef. im Mittel.
$Є_{14 \cdot 12}$	=	168	49,703	49,698
H_{10}	=	10	2,960	3,156
$\Theta_{10 \cdot 16}$	=	160	47,337	
		338	100,000	

Zur Ermittelung der Zusammensetzung des Bleisalzes vorstehender Gerbsäure wurde die weingeistige Lösung dieser Gerbsäure in die heisse weingeistige Lösung von überschüssigem Bleizucker eingegossen, längere

Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, daselbst mit heissem Weingeist zur Entfernung des überschüssigen Bleizuckers ausgewaschen, darauf auf Fliesspapier, dann neben Schwefelsäure und zuletzt bei 100° C getrocknet. Der Bleiniederschlag stellt ein fahlgelbes Pulver dar, welches an der Luft keine merkliche Farbenveränderung zeigt, hingegen nach der Zersetzung gerne etwas Ellagsäure hinterlässt. Seine Zusammensetzung wurde wie folgt gefunden:

Genommene Substanz	=	0,615	0,558	0,741
Gefunden CO_2	=	0,428	0,391	0,519
C	=	0,1168	0,1067	0,1415
%	=	19,00	19,140	19,09
Gefunden H_2O	=	0,064	0,057	0,088
H_2	=	0,0072	0,0064	0,0098
%	=	1,170	1,150	1,309

Mittel.
C = 19,08
H = 1,209.

Bleibestimmung.

Genommene Substanz	=	0,512	0,769	0,682	0,654	0,542	0,609
Gefunden PbO	=	0,318	0,473	0,429	0,406	0,335	0,375
%	=	62,109	61,500	62,03	62,079	61,80	61,580

Mittel = 61,683.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $2(C_{14}H_{10}O_{10})\ 5\ PbO$, wie nachstehende Berechnung ergibt.

			In 100 Theilen.	Gefunden im Mittel.
$C_{28} \cdot 12$	=	336	18,740	19,08
H_{20}	=	20	1,116	1,209
$O_{20} \cdot 16$	=	320	17,846	
5PbO	=	1117,0	62,298	61,683
		1793,0	100,000	

Die Beziehungen vorstehender Gerbsäure zur Gallussäure und Gallusgerbsäure lassen sich in nachstehender Formel auf einfache Weise ausdrücken:

Gallussäure	$= C_{14}H_{12}O_{10}$	Gallusgerbsäure	$= C_{14}H_{10}O_{9}$
	$- H_2$		$+ O$
Neue Gerbsäure	$= C_{14}H_{10}O_{10}$		$= C_{14}H_{10}O_{10}$

Da sich vorstehende Verbindung $C_{14}H_{10}O_{10}$ von der Ellagsäure $= C_{14}H_{6}O_{8}$ nur durch 2 Mol. Wasser unterscheidet, so war noch weiter die mögliche Ueberführung derselben in Ellagsäure zu prüfen, da Andeutungen für die Möglichkeit dieser Bildungsweise bereits schon bei der Gewinnung dieser Gerbsäure sich ergeben hatten. Zu diesem Zwecke wurden reine Lösungen derselben in mehrere Glasröhren vertheilt und letztere bei Gegenwart nur des kleinsten Luftvolumens zugeschmolzen. Bei 2stündigem Erhitzen im gesättigten Kochsalzbade entstanden bei der Temperatur von 108—110° C. schon Trübungen der Lösungen, welche sich bei fortgesetzter Einwirkung vermehrten bis nach mehreren Tagen sich ein starker kaffeebrauner Niederschlag gebildet hatte. Ein Theil der Gerbsäure blieb hingegen bei dieser Temperatur noch unzersetzt. Wurde nach dem Oeffnen der Röhren der Niederschlag derselben auf einem Filter gesammelt, erst mit heissem Wasser, dann mit heissem Weingeist, welcher sich bräunlich färbte, ausgezogen, so blieb derselbe in seiner grössten Menge als hellgelbgefärbtes Pulver unlöslich zurück, welches alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Ellagsäure hatte.

Ich glaube annehmen zu dürfen, dass dieser letztere Befund die oben angeführten analytischen Resultate, wie die daraus gezogenen Folgerungen unterstützt und der aufgestellten Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ für diese Gerbsäure die Berechtigung zuerkennt. Schon bei meinen früheren Versuchen über die Ueberführung der Gallussäure in Gerbsäure mittelst Silberoxyds, kohlensauren Silbers und Arsensäure, welche im Journal für praktische Chemie (Erdmann) 1868 Veröffentlichung fanden, bin ich nach den analytischen Versuchen auf eine Gerbsäure gekommen, deren Zusammensetzung sich dem Ausdrucke $= C_{14}H_{10}O_{10}$ sehr näherte, allein ich zweifelte damals noch an der Reinheit der Verbindung, stand von der Veröffentlichung ab und vermuthete, wie leicht verständlich, hier stets noch die Gegenwart von Gallussäure, da zuverlässige Methoden zur Reinigung erfahrungsgemäss mir minder zur Seite standen. Zwar fand ich zur selbigen Zeit schon, dass wenn die wässrigen Lösungen dieser aus Gallussäure gebildeten Gerbsäure mit Aether geschüttelt wurden, dieses letztere Lösungsmittel nach allen angestellten Reactionen einen Theil der Gerbsäure der wässrigen Lösung entzog; nach der Destillation

des Aethers blieb hingegen ein Rückstand, der sich nur theilweise wieder in kaltem, ja selbst heissem Wasser und Weingeist löste und nach der Prüfung durchaus aus Ellagsäure bestand. Da die Ellagsäure hingegen nicht im Wasser und Aether löslich, so konnte genannter Rückstand auch nicht von der ursprünglichen Lösung herstammen, sondern in dieser Form sich erst während des Abziehens des Aethers gebildet haben. Zwar war die Annahme nicht ausgeschlossen, dass vielleicht amorphe Ellagsäure oder ihr Hydrat $C_{14} H_8 O_9$ ein anderes Verhalten zu Lösungsmitteln zeigen, und durch Temperatur-Einwirkungen erst in die unlösliche Modification übergehen, kurz es drängten sich manche Bedenken auf, die Vorsicht in der Beantwortung der Frage erheischten. Auch war die Beobachtung mir sicher nicht entgangen, dass die wässrige Lösung der Gallussäure nach Zusatz der Arsensäure bei kurzem Erhitzen alle Reactionen der Lösungen der Gerbsäure zeigt. H. Schiff in seiner Abhandlung über die Constitution der Gerbsäure glaubt, mir sei diese wichtige Beobachtung entgangen, allein wer zuerst auf das Verhalten der Gallussäure, nämlich ihre Ueberführung in eine Gerbsäure hingedeutet, wird sicherlich schrittweise allen Erscheinungen folgen und sich nicht leicht ein wichtiges Moment entgehen lassen, welches die ganze Erscheinung aus dem Dunkel in das Licht stellt. Die Erklärung und richtige Deutung dieser Erscheinung war mir allerdings noch fremd geblieben und musste mir fremd sein, da mir die Zusammensetzung der reinen Gallusgerbsäure unbekannt, wollte ich der Formel von Strecker nicht zustimmen. Zur Ueberführung der Gallussäure in Ellagsäure hatte ich erst kurz die ersten Andeutungen gewonnen. Die den Auflösungen der Gerbsäure ähnlichen Reactionen, welche die wässrige Mischung von Gallussäure und Arsensäure nach kurzem Erwärmen zeigte, konnte und durfte allein nicht bestimmend auf die Schlussfolgerung einwirken, da bereits Pelletier nachgewiesen, dass eine Lösung von Gallussäure und Gummi durch Thierleim gefällt wird, (Gmelin Bd. IV, S. 323) wenn dieser Niederschlag auch allerdings weniger zusammenhängend ist, als der mit Gerbstoff erzeugte (Mulder). Welchen Antheil die Arsensäure etwa bei diesen Reactionen nimmt, war noch weniger durch die Versuche festgestellt. Die Annahme von H. Schiff, dass die Gallussäure in wässriger Lösung durch die Gegenwart der Arsensäure in Folge von Wasserentziehung in Gallusgerbsäure übergeführt werde, erscheint mir deshalb sehr zweifelhaft, weil wir auf diesem Wege bei Gegenwart von Mineralsäuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, nur die Ueber-

führung der Gallusgerbsäure in Gallussäure kennen und der Arsensäure unter gleichen Bedingungen sicherlich keine andere Rolle zufällt, sobald man von deren oxydirendem Einflusse absieht. Ich habe bei diesem Processe die Bildung von Ellagsäure, welche ich durch viele Proben des Gemisches bei längerem Erhitzen unzweifelhaft nachgewiesen, nicht ohne Grund hervorgehoben. Heute, wo die Beziehung zwischen Gallussäure und Ellagsäure experimentell festgestellt, dürfte diese Beobachtung vielleicht ihre Erklärung besser finden durch die Annahme, die Gallussäure gehe beim Kochen mit Arsensäure unter Verlust von H_2 in die Verbindung $\mathrm{C}_{14}H_{10}\Theta_{10}$ über, und wenn dabei auch keine Ausscheidung von arseniger Säure stattfindet, so liegt der Grund der Verhinderung sicherlich mehr in der Gegenwart der überschüssigen Arsensäure als wirkendes Lösungsmittel, wie andererseits auch in der Anwesenheit der gebildeten Gerbsäure, welche beide die Krystallisation der arsenigen Säure resp. deren Ausscheidung aufheben. Diese Deutung erscheint ungezwungener und den obigen Thatsachen weit entsprechender und führt wieder auf den Weg zurück, welchen ich mit aller Vorsicht und Zurückhaltung bei Lösung so schwieriger Erscheinungen betreten habe. Kennen wir erst die reinen Verbindungen der Gerbsäure und ihre zweifellose Zusammensetzung, so werden uns dann die anderen Thatsachen wie reife Früchte in die Hand fallen. Dieses erscheint mir vorerst als die vornehmste, jedoch auch schwierigste Aufgabe und von diesem Standpunkte bin ich bemüht, dem Gegenstande zu folgen, zu dessen besserer Kenntniss meine Mittheilungen vielleicht ein Weniges beigetragen haben.

Gegen Reagentien zeigt die vorstehende Gerbsäure keinen hervorragenden Unterschied, sie fällt Leim, Eiweiss, Alkaloïde und Brechweinstein, gibt mit essigsaurem Blei einen fahlgelben, mit essigsaurem Eisen einen weniger blauen, sondern mehr schwarzen Niederschlag. Essigsaures Kupfer fällt ihre wässrigen Auflösungen hellbraun. Es erscheint höchst zweifelhaft nach der Zusammensetzung, dass diese Verbindung wie im Eingange erwähnt, bei der trockenen Destillation Brenzkatechin liefert und wenn man derartige Krystallisationen bemerkt, so scheinen sie vielmehr für Pyrogallussäure als gerade Brenzkatechin zu sprechen. Der rohe Extract der Dividivi muss letztere Verbindung wegen seines Gehaltes an Gallussäure schon liefern und kann deshalb zur Beweisführung nicht benutzt werden. Leider habe ich in Folge vieler anderer Versuche so ausreichende Mengen der Gerbsäure nicht in Händen, um auch diese Frage heute schon entscheiden zu können.

Man hatte schon früher bei der Gallusgerbsäure gefunden, dass ihre wässrigen Lösungen beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, bei völligem Luftabschluss oder bei Gegenwart eines nicht oxydirenden Gases neben Gallussäure bald geringere bald grössere Mengen von Ellagsäure ausscheiden. Eine völlig reine Gallusgerbsäure hingegen gibt nach meinen Beobachtungen keine Spur von Ellagsäure. Es darf vielleicht hieraus geschlossen werden, dass der weniger reinen Gallusgerbsäure stets eine veränderliche Menge der hier vorstehenden Gerbsäure $= C_{14} H_{10} O_{10}$ fertig gebildet beigemischt ist, welche bei höherer Temperatur, der Siedhitze, unter Wasserverlust die Ellagsäurebildung bedingt, mag man auch deren Beigehalt als von der Gallussäure oder Gallusgerbsäure entstanden, herleiten. Auf diese Art fände auch diese Thatsache ihre befriedigende Erklärung bei der Ueberführung der Gallusgerbsäure in Gallussäure ohne oxydirende Mitwirkung, welche also mehr eine secundäre Erscheinung wäre, als dass sie mit dem Uebergange der Gallusgerbsäure in Gallussäure in irgend einem nothwendigen Zusammenhange stünde. In gleichem Sinne hat man auch schon früher das Auftreten der Ellagsäure bei diesem Processe mit allem Rechte gedeutet. Es muss allerdings als ein glückliches Zusammentreffen angesehen werden, dass in den Schoten der Dividivi diese Gerbsäure von der Formel $= C_{14} H_{10} O_{10}$ in so reicher Menge und so vorzugsweise gebildet auftritt, dass sie ein Studium ihrer Eigenschaften gestattete und die gezogenen Schlüsse zulässig machte. — Von der Gerbsäure der Granatwurzel wird angeführt, dass sie sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in ausscheidende Ellagsäure und Zucker spalte; nun wird man vielleicht von der Zuckertheoriebildung Abstand nehmen und die Granatwurzelgerbsäure als vielleicht identisch mit der Gerbsäure der Dividivi erkennen, wozu ihr Verhalten mehr Wahrscheinlichkeit bietet. Gerade wegen dieser und jener Frage habe ich die Ausführung einer so grossen Anzahl von Analysen mit der nach allen Arten gereinigten Gerbsäure für nothwendig erachtet, weil sie ausserdem meinen früheren Beobachtungen als Bestätigung dient, und keine Mühe keine Zeit wurde gespart, um eine Wahrheit zu fördern und jeder Täuschung vorzubeugen. Schon damals zu schliessen, als die Erscheinung nur in ihren Anfängen darlag, wäre voreilig und deshalb unwissenschaftlich gewesen. Daher konnten sich meine früheren Mittheilungen nur auf die Thatsache beschränken und sollten, wie H. Schiff sagt, gar Nichts lehren über den Vorgang, welchem jene Substanz (Gerbsäure) ihre Entstehung verdankt, jene Sub-

stanz, über deren Zusammensetzung man noch zweifelhaft war, ungeachtet jene Mittheilungen heute nicht ohne bestimmten und bestimmenden Einfluss geblieben sind. — Ich nenne die vorstehende Gerbsäure der Kürze wie ihrer Eigenschaft wegen Ellagsäure beim Erhitzen auszuscheiden: Ellaggengerbsäure.

Frankfurt a. M., December 1874.

Ueber die Gerbsäure der Myrobalanen und ihre Identität mit der Ellaggengerbsäure.

Von

Julius Löwe.

Die Myrobalanen sind die aus Indien kommenden Früchte aus der Gattung Terminalia, sie sind birnförmig, etwa 1 Zoll lang und 2—3 Linien dick, von schwarzgrauer Farbe und runzeligem Aeusseren. Sie enthalten in ihrer Schale eine nicht unerhebliche Menge Gerbstoff, durch welchen genannte Früchte in der Gerberei Verwendung finden. Nach Stenhouse soll sich dieser Gerbstoff wenig von der Galläpfelgerbsäure unterscheiden, nach anderen Angaben soll er dem Gerbstoff der Dividivi-Schoten gleichen, ohne dass jedoch beweisende Angaben zu diesen Ansichten vorlägen. Nach meinen Versuchen ist er identisch mit dem Gerbstoff der Dividivi-Schoten, welche ich mit Ellaggengerbsäure bezeichnet habe. Da das von mir eingeschlagene Verfahren zur Gewinnung dieser Gerbsäure aus besagten Früchten ganz dem analog war, welches zur Extraction und Reinigung der Gerbsäure der Dividivi-Schoten diente, so glaube ich auf diese verweisend, hier von der Beschreibung der Darstellung Abstand nehmen zu können und wende mich deshalb gleich zu den analytischen Ergebnissen. Nur sei hier noch bemerkt, dass der weingeistige Auszug nach der Destillation bei Aufnahme in Wasser ganz dieselben Erscheinungen wie bei Dividivi zeigte, nämlich die Ausscheidung von Ellagsäure, wie dort ausführlicher besprochen wurde.

I. Reihe.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Genommene Substanz in Grm. =	0,387	0,490	0,331	0,434	0,316	0,362	0,347
Gef. CO_2 =	0,697	0,888	0,600	0,780	0,577	0,658	0,628

C	=	0,1901	0,2422	0,164	0,213	0,1574	0,1795	0,1713
%	=	49,121	49,43	49,547	49,08	49,820	49,586	49,360
Gef. H_2O	=	0,107	0,138	0,089	0,127	0,092	0,105	0,100
H_2	=	0,012	0,0154	0,0099	0,0141	0,0102	0,0117	0,0110
%	=	3,100	3,143	3,000	3,250	3,220	3,232	3,170

Mittel.

C = 49,420

H = 3,160.

II. Reihe.

Genommene Substanz in Grm.	=	0,272	0,314	0,344	0,374	0,211
Gefunden CO_2	=	0,498	0,578	0,626	0,675	0,384
C	=	0,1358	0,1563	0,1703	0,1841	0,1048
%	=	49,930	49,780	49,651	49,230	49,668
Gefunden H_2O	=	0,078	0,092	0,100	0,110	0,060
H_2	=	0,0087	0,0102	0,0111	0,0122	0,0067
%	=	3.200	3,250	3,200	3,262	3,175

Mittel.

C = 49,651

H = 3,225.

Formel = $C_{14}H_{10}O_{10}$.

Zur Darstellung des Bleisalzes vorstehender Gerbsäure wurde in derselben Weise verfahren, wie bei der Gewinnung des Bleisalzes der Gerbsäure der Dividivi. Der gleichgefärbte Niederschlag lieferte folgendes analytische Ergebniss:

Genommene Substanz in Grm.	=	0,673	0,720	0,725	0,780
Gefunden CO_2	=	0,490	0,515	0,514	0,550
C	=	0,1310	0,1405	0,1402	0,150
%	=	19,465	19,514	19,48	19,230
Gefunden H_2O	=	0,069	0,077	0,070	0,081
H_2	=	0,0077	0,0086	0,008	0,009
%	=	1,144	1,195	1,107	1,155

Mittel.

C = 19,422

H = 1,150.

darf in assimilirbarer Form zuzuführen. Wäre dieses nicht der Fall, so könnten anhaltende Regengüsse etwa, oder Ueberschwemmungen die löslichen Nährstoffe aus dem Boden hinwegspülen; auch der reichste Boden müsste durch den Einfluss der Nässe früher oder später abmagern und anstatt dass die Feuchtigkeit wie bekannt neben Licht und Wärme etc. als Hauptvermittlerin des Vegetationsprocesses fungirt, müssten wir dieselbe als eine Calamität, als Ursache der Verarmung des Bodens ansehen. In der That lehrt die Erfahrung, dass der Grad der Fruchtbarkeit einer gegebenen Bodengattung sich zunächst nach der Grösse ihres Absorptionsvermögens, ihrer Fähigkeit aus gewissen Lösungen Salze aufzunehmen und festzuhalten, richtet.

Aus dieser kurzen Andeutung schon ist es ersichtlich, wie wichtig die Bestimmung der Absorptionsgrösse eines Bodens für den praktischen Landwirth sowohl, als auch für die Frage der Bonitirung der Ackererde im Allgemeinen ist. Es schien mir daher geboten, die bisher üblichen Methoden einer Revision zu unterziehen, deren Resultate ich im Folgenden mir mitzutheilen erlaube.

Absorptionsversuche mit Ammoniak.

Die Absorptionsversuche wurden nach Knop's*) Angaben ausgeführt. Die Salmiaklösung enthielt also in je 208 CC. ein Gr. Salmiak gelöst, so zwar, dass jeder CC. der Lösung 1 CC. Stickgas von 0^0 und 760^{mm} Druck enthielt. Behufs der Absorptionsbestimmung wurden 50 oder 100 Gr. der fraglichen Erde mit 5 resp. 10 Gr. Kreidepulver gemengt und in einem Kölbchen mit 100 CC. der obigen Salmiaklösung unter öfterm Umschütteln stehen gelassen, hernach filtrirt und im Filtrate das Stickgas mittels unterbromigsauren Natrons **) entbunden. Das entwickelte Gasvolumen wird im Azotometer gemessen, auf 0^0 und 760^{mm} reducirt. Der Vergleich des ursprünglichen Gehaltes gegen die jetzt gefundene Stickgasmenge lässt auf die Grösse der Absorption schliessen, die, wenn sie auf 100 Gr. Erde berechnet wird, direct vergleichbare relative Werthe repräsentirt.

Die folgenden Versuche wurden mit der Thauerde aus dem Versuchsweingarten des pomologischen Institutes zu Geisenheim a. Rh. angestellt.

*) Die Bonitirung der Ackererde von Dr. W. Knop. Leipzig. H. Hæssel. 1871 pag. 49.

**) Diese Zeitschrift 9, 225.

I. Versuchsreihe,
ausgeführt, um den Einfluss des Kreidezusatzes kennen zu lernen.

Feinerde.	Kreide.	Lösung.	Die angewandte Erdquantität absorbirte aus NH_4Cl.	Die angewandte Erdquantität absorbirte aus NH_4NO_3	Digest. Dauer.
50 Gr.	5 Gr.	100 CC.	34,60 CC. N.	33,7 CC. N.	24 h.
50	5	100	33,45	—	
50	0	100	34,65	—	
50	0	100	33,2	—	
0	50	100	0,7	—	
0	50	100	1,6	—	
50	5	100	32,3	33,05	48 h.
50	5	100	33,8	—	
50	0	100	33,6	—	
50	0	100	32,2	—	
0	50	100	7,4	—	
0	50	100	4 6	—	

Die Lösung des salpetersauren Ammoniaks enthielt eine dem Salmiak æquivalente Menge des Salzes. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass der Kreidezusatz von keinem Einfluss auf die Absorptionsgrösse ist. Aber auffallend ist es, dass — obgleich die Kreide an und für sich schon 7,4 ein andermal 4,6 CC. Stickgas zu absorbiren vermochte — dennoch die Ansätze ohne jeglichen Kreidezusatz dieselben Absorptionsgrössen ergaben, als die mit Kreidezusatz. Ferner sind die Absorptionsgrössen bei den Ansätzen von 48 St. Digestionsdauer durchschnittlich kleiner, als die bei einer halb so langen also 24stündigen Digestion.

Sehen wir nun zu, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn neben der Digestionsdauer auch das Verhältniss von Feinerde zur Lösung geändert wird.

II. Versuchsreihe.

Erde.	Kreide.	Lösung.	Digestions-Dauer.	Die angewandte Erdquantität absorbirte aus NH_4Cl.	Die angewandte Erdquantität absorbirte aus NH_4NO_3
50 Gr.	5 Gr.	100 CC.	24 St.	35,5 CC. N.	33,05 CC. N.
50	5	100	48	32,5	30,05
50	5	100	96	32,8	30,05
100	10	100	48	54,35	50,5
50	5	200	48	46,0	39,9

Bei einer Aenderung des Verhältnisses 50 Gr. Erde zu 100 CC. Lösung ergeben sich also beträchtliche Differenzen. Die Verlängerung der Digestionsdauer allein lässt auch hier keine merklichen Unterschiede wahrnehmen.

III. Versuchsreihe
mit mehr und minder oft wiederholtem Umschütteln der Proben.

Erde.	Kreide.	Lösung.	Digestions-Dauer.	Geschüttelt.	Die Erde absorbirte aus NH_4Cl.
50 Gr.	5 Gr.	100 CC.	48 St.	Blos zu Anfang.	29,7 CC. N.
50	5	100	48	Täglich einmal.	28,8
50	5	100	48	Sehr oft.	28,9
50	5	200	48	Blos zu Anfang.	31,0
100	10	100	48	Blos zu Anfang.	44,35
50	5	100	48	Blos zu Anfang.	27,25

Auch ein öfteres Umschütteln der Proben lässt keine merklichen Unterschiede wahrnehmen. Die zuletzt angeführten Absorptionsgrössen stimmen, insofern das Verhältniss 50 Erde zu 100 Lösung beibehalten wurde, ziemlich gut überein; nichts desto weniger differiren sie gegen die früher gefundenen Werthe um 4—5 CC. N. Ueberhaupt können nur dann gut übereinstimmende Resultate erzielt werden, wenn die Versuche unter vollkommen gleichen Umständen und namentlich gleichzeitig angestellt werden; und da weder ein öfteres Umschütteln noch die Digestionsdauer bei stets gleich bleibendem Verhältnisse der Erd- und Flüssigkeitsquantität die Resultate beeinflussten, so lag es nahe zu vermuthen, dass die jeweilig herrschenden Temperaturverhältnisse die Differenzen herbeiführen könnten. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurden die Proben einen bestimmten Zeitraum hindurch bei constanter höherer Temperatur mit der Salmiaklösung digerirt, wobei das Verdunsten zeitweilig ersetzt, schliesslich das ursprüngliche Gewicht genau hergestellt und die Absorption in üblicher Weise bestimmt wurde.

IV. Versuchsreihe.

Erde.	Kreide.	Lösung.	Digestions-Dauer.	Digestions-Temperatur.	50 Gr. Erde absorbirten aus	
					NH_4Cl.	NH_4NO_3
50 Gr.	5 Gr.	100 CC.	1/4 St.	50° C.	31,70 CC. N.	—
50	5	100	1/2	50	39,70	—
50	5	100	3/4	50	43,65	—
50	5	100	1	50	55,03	—
50	5	100	1/4	100	38,50	39,70
50	5	100	1/2	100	54,62	49,25
50	5	100	3/4	100	57,00	—

Hier zeigen sich schon erhebliche Differenzen. Es sei aber bemerkt, dass die bei der Kochhitze entweichenden Dämpfe stets alkalisch reagiren, also offenbar ein Ammoniakverlust stattfindet. Im Uebrigen zeigen auch die kalt behandelten Ansätze ein Entweichen von alkalischen Dämpfen, denn ein in den Kolben gehängter Curcumapapierstreifen nimmt eine deutliche rothbraune Färbung an und waren die Digestionskolben während der Zeit von 48 Stunden verschlossen, so konnte man beim Oeffnen derselben ein Entweichen expandirten Gases wahrnehmen. Mit dem Geruchssinne jedoch konnte unter keinen Umständen Ammoniak wahrgenommen werden.

Kocht man eine Salmiaklösung mit Kreidepulver, so entweichen massenhaft ammoniakalische Dämpfe, denn der kohlensaure Kalk tritt mit dem Salmiak in Wechselwirkung, es bilden sich Chlorcalcium und kohlensaures Ammon. Was bei der Kochhitze in relativ kurzer Zeit eintritt, kann bei gewöhnlicher Temperatur und längerer Digestion ebenfalls stattfinden. Die in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden wirken in der benannten Weise zersetzend auf den Salmiak ein. Findet diese Umsetzung an der Berührungsschichte zwischen Erde und Flüssigkeit statt, so geht das kohlensaure Ammon zum grossen Theile in die Salmiaklösung über und entweicht allmählich aus derselben in die darüber befindliche Luftschichte. Das innerhalb der Erdschichte sich bildende Zersetzungsproduct wird im Momente des Freiwerdens von den umliegenden Erdpartikelchen direct gebunden und absorbirt, soweit dies nämlich in der Fähigkeit der Ackererde liegt. Um diesem Uebel zu steuern, und das Entweichen des kohlensauren Ammoniaks auf das Minimum zu reduciren, muss noth-

Bindfaden fest, um beim späteren Transport ein Schwanken zu verhüten, hängt die Contregewichte ab, nimmt vorsichtig den gewogenen Kaliapparat und die Natronkalkröhren ab, verschliesst dieselben sorgfältig und wiegt sie später, wenn man sämmtliche Apparate wieder in's Laboratorium transportirt hat. — Aus der Gewichtszunahme, dem Gasometerinhalt, dem Barometerstand und der Temperatur ergibt sich dann leicht mit Hülfe der Tabellen in Bunsen's gasometr. Methoden der Gehalt des Gases an Kohlensäure. Die Kohlensäurebestimmung ist also äusserst einfach. Der Gasometer enthält jetzt noch CO, — $C_{2n}H_{2n}$, — C_2H_4, — H, — N.

Die ersten vier Gase sind mit Kupferoxyd vollständig verbrennbar, liefern Kohlensäure und Wasser, welche leicht absorbirt werden können; der Stickstoff hingegen wird nicht verändert und kann deshalb aufgefangen und gemessen werden.

Stickstoffbestimmung.

Die Messung des Stickstoffs wird folgendermaassen ausgeführt. Man bringt in der Glasröhre das Kupferoxyd zum Glühen, lässt das vorher getrocknete Gas aus dem Gasometer durchstreichen, fängt die Verbrennungsproducte, Wasser und Kohlensäure, in gewogenen Absorptionsapparaten auf und lässt den Stickstoff schliesslich in einen zweiten, dem ersten vollständig gleichen Glockengasometer gehen. Wegen des, allerdings ziemlich geringen, schädlichen Raumes ist es gut, wenn man den ersten Gasometer in einem Nebenzimmer placiren und den Gummischlauch durch die Wand führen kann; doch ist diese Manipulation nicht unbedingt nöthig, weil man grosse Mengen Gas verbrennt und dadurch den Fehler sehr verkleinert. Hat man aber ein Nebenzimmer zur Disposition, so stellt man den Gasometer hinein, verbrennt einige 100 CC., nachdem man vorher hinter die Verbrennungsröhre ein ungewogenes Chlorcalcium- und Natronkalkrohr eingeschaltet hat; schliesst darauf die Hähne, lässt den Stickstoff aus dem letzten Gasometer auf bekannte Art entweichen; schaltet die ungewogenen Röhren wieder aus und stellt so den Apparat für die eigentliche Stickstoffbestimmung etc. fertig. Im Nebenzimmer liest man nun den Stand des Gases im Gasometer, den Barometerstand und die Temperatur ab und beginnt darauf wieder die Verbrennung. Man muss den Gasometer deshalb im Nebenzimmer aufstellen, weil sich sonst bei unterbrochener Verbrennung wegen der Erhöhung der Zimmertemperatur durch die brennenden Gaslampen der Stand des Gases im Gasometer beim zweiten Male nicht richtig mehr ablesen lässt. Sobald etwa

12—1500 CC. verbrannt sind, schliesst man die Hähne und lässt alles auf die ursprüngliche Temperatur erkalten; darauf liest man den Stand des Gases und des Stickstoffs in den Gasometern, den Barometerstand und die Temperatur ab; — aus diesen Zahlen berechnet sich dann leicht der Stickstoffgehalt. Das bei der Verbrennung entstandene Wasser nebst Kohlensäure werden ebenfalls gewogen, diese Zahlen geben später einen Maasstab für die schweren Kohlenwasserstoffe ab.

Bestimmung des Volumens der schweren Kohlenwasserstoffe.

Die folgende Operation besteht nun in der Ermittelung der schweren Kohlenwasserstoffe. Dieselben werden durch sehr concentrirte Schwefelsäure absorbirt; man bereitet letztere durch Auflösen von wasserfreier in rauchender Schwefelsäure. Zur Absorption füllt man eine U-Röhre mit Asbest und übergiesst denselben mit dieser conc. Schwefelsäure. Das Gas wird nun wie folgt geführt. Zuerst geht dasselbe durch Chlorcalcium, darauf über die conc. Schwefelsäure, dann zur Absorption letzterer durch einige Röhren mit Kalilauge und festen Stücken von Kalihydrat und schliesslich wieder in den zweiten Gasometer zur Messung der nicht absorbirten Gase. Den schädlichen Raum kann man hier wieder auf bekannte Weise beseitigen. Auf diese Weise lässt man alles Gas aus dem einen Gasometer in den andern übertreten und findet dann durch früheres und jetziges Ablesen an den Gasometern unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperaturen und Barometerstände, das Volumen der absorbirten schweren Kohlenwasserstoffe. Die Gase bestehen also noch aus: CO,— C_2H_4, — H, — N.

Bestimmung von CO, — C_2H_4, — H.

Das von den schweren Kohlenwasserstoffen befreite Gas wird jetzt (genau wie bei der ersten Verbrennung) mit Kupferoxyd verbrannt; die Verbrennungsproducte, Wasser und Kohlensäure, auf bekannte Weise aufgefangen und gewogen. Wenn man will, so kann bei dieser letzten Verbrennung auch wieder der Stickstoff zur Controle bestimmt werden.

Wir haben jetzt sämmtliche Zahlen, welche zur Berechnung der vollständigen Analyse nöthig sind, ermittelt. Die Art der Berechnung will ich hier kurz andeuten, in der Hoffnung, dass ich später auf diesen Gegenstand ausführlich zurückkommen kann.

Die angenommenen Volumina sollen sich alle auf wasserfreies Gas, 0^0 C. Temp. und 760^{mm} Bar. beziehen.

Angenommen das Volumen des ursprünglich genommenen von der Kohlensäure befreiten Gases sei v; das Gewicht der absorbirten Kohlensäure ergebe durch die Berechnung ein Volumen w; dann ist das Volumen der Kohlensäure, ausgedrückt in Procenten $= \frac{w}{v+w} 100$. Ferner habe die erste Verbrennung für die Stickstoffbestimmung ergeben, dass in v Vol. x Vol. Stickstoff enthalten sind oder ausgedrückt in Procenten Stickstoff $= \frac{x}{v+w} 100$.

Die Absorption in conc. Schwefelsäure hat ergeben, dass in v Vol. y Vol. schwerer Kohlenwasserstoffe enthalten sind oder ausgedrückt in Vol. Procenten: $C_{2n}H_{2n} = \frac{y}{v+w} 100$. Etwas umständlicher ist die Berechnung von CO, — C_2H_4 und H. Hoffentlich wird die Art der Berechnung aus Folgendem klar.

Nach der Entfernung der schweren Kohlenwasserstoffe, also vor der letzten Verbrennung enthält das Gas nur noch CO, — C_2H_4, — H und N. Gesetzt nun es würden Z Vol. verbrannt; die aufgefangene Stickstoffmenge sei m Vol.; das gebildete Wasser wiege p und die gebildete Kohlensäure wiege q Gewichtstheile. Die Vol. von CO, — C_2H_4 und H sind vorläufig noch unbekannt, wir bezeichnen dieselben der Reihe nach mit α, β, γ. Das Gewicht von 1 Vol. CO sei r, von 1 Vol. C_2H_4 sei s; von 1 Vol. H sei t. Daraus ergeben sich die nöthigen Gleichungen. α Vol. CO wiegen α r Gewichtstheile und geben beim Verbrennen $\frac{22}{14} \alpha r$ Gew.-Th. CO_2. — β Vol. C_2H_4 wiegen β s Gew.-Th. und liefern beim Verbrennen $\frac{44}{16} \beta s$ Gew.-Th. CO_2 und $\frac{36}{16} \beta s$ Gew.-Th. HO. Schliesslich wiegen γ Vol. H γ t Gew.-Theile und liefern beim Verbrennen $9 \gamma t$ Gew.-Th. Wasser. Ausserdem ist aber auch noch $\gamma = z - (\alpha + \beta + m)$. Durch Zusammenstellung ergeben sich nun folgende Gleichungen:

$$\frac{22}{14} \alpha r + \frac{44}{16} \beta s = q \text{ Gew.-Th. Kohlensäure,}$$

$$\frac{36}{16} \beta s + 9 \gamma t = p \quad \text{» Wasser,}$$

$$\gamma = z - (\alpha + \beta + m).$$

Also 3 Gleichungen mit 3 Unbekannten. Durch Auflösen obiger Gleichungen ergibt sich dann:

$$\alpha = \frac{252\,q\,(rs - 4\,rt + 7\,st) - 7\,s\,[252\,qt + 44\,pr - 396\,rt\,(z - m)]}{396\,r\,(rs - 4\,rt + 7\,st)}$$

$$\beta = \frac{252\,qt + 44\,pr - 396\,rt\,(z - m)}{99\,(rs - 4\,rt + 7\,st)}$$

$$\gamma = \frac{44\,p\,(rs - 4\,rt + 7\,st) - s\,[252\,qt + 44\,pr - 396\,rt\,(z - m)]}{396\,t\,(rs - 4\,rt + 7\,st)}.$$

Die Zahlen, welche sich für α, β, γ ergeben, repräsentiren das Verhältniss, in welchem die Volum.-Proc. der drei Körper zu einander stehen. Da die Volum.-Proc. von CO_2, $C_{2n}H_{2n}$ und N bekannt sind, so ergibt sich die Summe der Vol.-Proc. von CO, C_2H_4 und H durch Subtraction der Vol.-Proc. der CO_2, der $C_{2n}H_{2n}$ und des N von 100. Nennen wir die Summe k, so ist also k = 100 — (Vol.-Proc. CO_2 + Vol.-Proc. $C_{2n}H_{2n}$ + V. Proc. N).

Da sich die Vol.-Proc. von CO, C_2H_4 und H zu einander verhalten wie $\alpha : \beta : \gamma$, so sind also die Vol.-Proc. von CO $= \frac{\alpha}{\alpha + \beta + \gamma}\,k$; die Vol. Proc. von $C_2H_4 = \frac{\beta}{\alpha + \beta + \gamma}\,k$, und die Vol. Proc. von H $= \frac{\gamma}{\alpha + \beta + \gamma}\,k$.

So wären die Volum.-Procente der einzelnen Bestandtheile des ursprünglichen Gases bestimmt. Da nun auch die Gewichte der Volumeneinheiten der einzelnen Gase mit Ausnahme der schweren Kohlenwasserstoffe bekannt und aus den angeführten Tabellen ersichtlich sind, so lassen sich die Gewichtsprocente leicht bestimmen, indem man die Volum.-Proc. mit den betreffenden Gewichten multiplicirt, sämmtliche Gewichte summirt und aus dieser Summe den Gehalt des einzelnen Gases in 100 G.-Theilen des ursprünglichen Gases berechnet. Das Gewicht der Volumeneinheit der schweren Kohlenwasserstoffe lässt sich mit Hülfe der gefundenen Verbrennungsresultate berechnen. Angenommen vor der Entfernung von $C_{2n}H_{2n}$ haben bei der Verbrennung h Vol. Einheiten des Gases einen Gehalt an CO_2 und HO geliefert, dem i Gew.-Th. C und l Gew. H entsprechen; aus den gefundenen Vol.-Proc. berechnet sich, dass in diesen h Vol. Einh. an CO, C_2H_4, H und N, n Vol. Einheiten enthalten sind. Nach der Entfernung der schweren Kohlenwasserstoffe ergibt die Verbrennung, dass in o Vol. Einh. CO, C_2H_4, H und N an e G. Einh. C und f Gew. E. H enthalten sind, also sind in obigen n Vol. Einh. ent-

halten $\frac{e}{o}$ n G. E. C und $\frac{f}{o}$ n G. E. H. Ferner sind in obigen h Vol. Einh. enthalten (h—n) V. Einh. $C_{2n}H_{2n}$. Diese enthalten aber

$$\left(i-\frac{e}{o}\,n\right) \text{G. Th. C} + \left(1-\frac{f}{o}\,n\right) \text{Gew. Th. H.}$$

Es wiegen demnach

$$(h-n)\,\text{Vol. E.}\,C_{2n}H_{2n} = \left[\left(i-\frac{e}{o}\,n\right)+\left(1-\frac{f}{o}\,n\right)\right]$$

Gew. Einheiten oder das Gewicht der Volumen Einh. von

$$C_{2n}H_{2n} = \frac{\left(i-\frac{e}{o}\,n\right)+\left(1-\frac{f}{o}\,n\right)}{h-n}$$

Ich habe also in obigen Zeilen gezeigt, dass es mit Hülfe meiner Methode möglich ist, sämmtliche Zahlen zu ermitteln, welche für eine vollständige Analyse erforderlich sind. Etwaige Fehler werden durch die grossen Quantitäten, mit denen man operirt, ausgeglichen.

Dass diese Methode ebenso für Hochofengase, für Leuchtgas, Kamingase, etc. gilt, brauche ich nicht zu erwähnen.

Bei der Probenahme findet man, dass sich in dem mit Asbest gefüllten Glasrohr gewöhnlich Theer und Kohle absetzen; diese Substanzen gehören mit zu den Gasen und kommen wenigstens der grössten Menge nach mit zur Verbrennung; will man den Kohlenstoff und Wasserstoff deshalb noch bestimmen, so braucht man nur den Asbest aus dieser Röhre in die Verbrennungsröhre zu schieben, die Substanzen im Sauerstoffstrome zu verbrennen und die Verbrennungsproducte, Wasser und Kohlensäure, im Chlorcalciumrohr und Kaliapparat aufzufangen und zu wiegen, woraus sich dann Kohlenstoff und Wasserstoff für eine bestimmte Gasmenge leicht berechnen lassen. Aus dem Grunde ist es besser, die Röhre mit Asbest und nicht wie gewöhnlich angegeben wird, mit Baumwolle zu füllen. Um ein Bild von der Zusammensetzung der Generatorgase zu geben, theile ich nachstehend 2 nach obiger Methode ausgeführte Analysen mit.

Analyse I zeigt die Zusammensetzung der Gase, mit denen die Schweissöfen geheizt werden; der Gang im Generator war ein heisser, so dass sich aus dem Kühlrohr kein flüssiger Theer absetzte und sich abziehen liess.

Analyse II zeigt die Zusammensetzung der Gase, mit denen die Martinöfen geheizt werden; der Gang im Generator war ein kalter und

im Kühlrohr setzten sich ziemlich bedeutende Mengen flüssigen Theeres ab, die durch ein Rohr abgezogen wurden. — Beide Analysen sind in Gew.-Proc. ausgedrückt.

I.		II.	
CO =	21,73 %	CO =	16,56 %
$C_{2n}H_{2n}$ =	2,95 «	$C_{2n}H_{2n}$ =	1,32 «
C_2H_4 =	0,58 «	C_2H_4 =	1,29 «
H =	0,47 «	H =	0,27 «
CO_2 =	7,41 «	CO_2 =	12,14 «
N =	66,86 «	N =	68,42 «
	100,00		100,00

Beide Generatoren wurden mit denselben Kohlen geheizt; ob sich unter obigen Umständen permanent dieselbe Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Gase zeigt und welchen Einfluss der Gang im Generator überhaupt ausübt, sollen weitere Untersuchungen lehren.

Hoffentlich ist es mir vergönnt, später durch Zeichnungen und die weiter ausgeführten Analysen diese Mittheilungen zu vervollständigen.

Am Hilgenstock bei Sprockhövel, den 22. Dez. 1874.

Mittheilungen aus dem chemisch-technischen Laboratorium des königl. ungarischen Josephs-Polytechnikums zu Budapest.

Studien über die Bodenabsorption.

Von

Dr. Wilhelm Pillitz,
Privatdocent.

Die Fähigkeit der Ackererde, gewissen Lösungen den Salzgehalt zu entziehen, hat schon oft zu Untersuchungen Anlass gegeben, die zum Zwecke hatten, in der Grösse dieser absorbirenden Kraft ein Kriterium für den landwirthschaftlichen Werth eines Bodens zu gewinnen. Betrachten wir die Ackererde als die vorzüglichste Ernährerin der Pflanzen, so müssen wir derselben die Fähigkeit vindiciren, die Nährstoffe der Pflanzen, so wie dieselben entweder durch allmähliche Verwitterung der Bodenbestandtheile selbst, oder durch directe Zufuhr von aussen sich ansammeln, zu binden, festzuhalten und der Pflanze je nach Be-

darf in assimilirbarer Form zuzuführen. Wäre dieses nicht der Fall, so könnten anhaltende Regengüsse etwa, oder Ueberschwemmungen die löslichen Nährstoffe aus dem Boden hinwegspülen; auch der reichste Boden müsste durch den Einfluss der Nässe früher oder später abmagern und anstatt dass die Feuchtigkeit wie bekannt neben Licht und Wärme etc. als Hauptvermittlerin des Vegetationsprocesses fungirt, müssten wir dieselbe als eine Calamität, als Ursache der Verarmung des Bodens ansehen. In der That lehrt die Erfahrung, dass der Grad der Fruchtbarkeit einer gegebenen Bodengattung sich zunächst nach der Grösse ihres Absorptionsvermögens, ihrer Fähigkeit aus gewissen Lösungen Salze aufzunehmen und festzuhalten, richtet.

Aus dieser kurzen Andeutung schon ist es ersichtlich, wie wichtig die Bestimmung der Absorptionsgrösse eines Bodens für den praktischen Landwirth sowohl, als auch für die Frage der Bonitirung der Ackererde im Allgemeinen ist. Es schien mir daher geboten, die bisher üblichen Methoden einer Revision zu unterziehen, deren Resultate ich im Folgenden mir mitzutheilen erlaube.

Absorptionsversuche mit Ammoniak.

Die Absorptionsversuche wurden nach Knop's*) Angaben ausgeführt. Die Salmiaklösung enthielt also in je 208 CC. ein Gr. Salmiak gelöst, so zwar, dass jeder CC. der Lösung 1 CC. Stickgas von 0^0 und 760^{mm} Druck enthielt. Behufs der Absorptionsbestimmung wurden 50 oder 100 Gr. der fraglichen Erde mit 5 resp. 10 Gr. Kreidepulver gemengt und in einem Kölbchen mit 100 CC. der obigen Salmiaklösung unter öfterm Umschütteln stehen gelassen, hernach filtrirt und im Filtrate das Stickgas mittels unterbromigsauren Natrons **) entbunden. Das entwickelte Gasvolumen wird im Azotometer gemessen, auf 0^0 und 760^{mm} reducirt. Der Vergleich des ursprünglichen Gehaltes gegen die jetzt gefundene Stickgasmenge lässt auf die Grösse der Absorption schliessen, die, wenn sie auf 100 Gr. Erde berechnet wird, direct vergleichbare relative Werthe repräsentirt.

Die folgenden Versuche wurden mit der Thauerde aus dem Versuchsweingarten des pomologischen Institutes zu Geisenheim a. Rh. angestellt.

*) Die Bonitirung der Ackererde von Dr. W. Knop. Leipzig. H. Hæssel. 1871 pag. 49.

**) Diese Zeitschrift 9, 225.

I. Versuchsreihe,
ausgeführt, um den Einfluss des Kreidezusatzes kennen zu lernen.

Feinerde.	Kreide.	Lösung.	Die angewandte Erdquantität absorbirte aus NH_4Cl	Die angewandte Erdquantität absorbirte aus $NH_4N\Theta_3$	Digest. Dauer.
50 Gr.	5 Gr.	100 CC.	34,60 CC. N.	33,7 CC. N.	24 h.
50	5	100	33,45	—	
50	0	100	34,65	—	
50	0	100	33,2	—	
0	50	100	0,7	—	
0	50	100	1,6	—	
50	5	100	32,3	33,05	48 h.
50	5	100	33,8	—	
50	0	100	33,6	—	
50	0	100	32,2	—	
0	50	100	7,4	—	
0	50	100	4 6	—	

Die Lösung des salpetersauren Ammoniaks enthielt eine dem Salmiak æquivalente Menge des Salzes. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass der Kreidezusatz von keinem Einfluss auf die Absorptionsgrösse ist. Aber auffallend ist es, dass — obgleich die Kreide an und für sich schon 7,4 ein andermal 4,6 CC. Stickgas zu absorbiren vermochte — dennoch die Ansätze ohne jeglichen Kreidezusatz dieselben Absorptionsgrössen ergaben, als die mit Kreidezusatz. Ferner sind die Absorptionsgrössen bei den Ansätzen von 48 St. Digestionsdauer durchschnittlich kleiner, als die bei einer halb so langen also 24stündigen Digestion.

Sehen wir nun zu, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn neben der Digestionsdauer auch das Verhältniss von Feinerde zur Lösung geändert wird.

II. Versuchsreihe.

Erde.	Kreide.	Lösung.	Digestions-Dauer.	Die angewandte Erdquantität absorbirte aus NH_4Cl	Die angewandte Erdquantität absorbirte aus $NH_4N\Theta_3$
50 Gr.	5 Gr.	100 CC.	24 St.	35,5 CC. N.	33,05 CC. N.
50	5	100	48	32,5	30,05
50	5	100	96	32,8	30,05
100	10	100	48	54,35	50,5
50	5	200	48	46,0	39,9

Bei einer Aenderung des Verhältnisses 50 Gr. Erde zu 100 CC. Lösung ergeben sich also beträchtliche Differenzen. Die Verlängerung der Digestionsdauer allein lässt auch hier keine merklichen Unterschiede wahrnehmen.

III. Versuchsreihe
mit mehr und minder oft wiederholtem Umschütteln der Proben.

Erde.	Kreide.	Lösung.	Digestions-Dauer.	Geschüttelt.	Die Erde absorbirte aus NH_4Cl.
50 Gr.	5 Gr.	100 CC.	48 St.	Blos zu Anfang.	29,7 CC. N.
50	5	100	48	Täglich einmal.	28,8
50	5	100	48	Sehr oft.	28,9
50	5	200	48	Blos zu Anfang.	31,0
100	10	100	48	Blos zu Anfang.	44,35
50	5	100	48	Blos zu Anfang.	27,25

Auch ein öfteres Umschütteln der Proben lässt keine merklichen Unterschiede wahrnehmen. Die zuletzt angeführten Absorptionsgrössen stimmen, insofern das Verhältniss 50 Erde zu 100 Lösung beibehalten wurde, ziemlich gut überein; nichts desto weniger differiren sie gegen die früher gefundenen Werthe um 4—5 CC. N. Ueberhaupt können nur dann gut übereinstimmende Resultate erzielt werden, wenn die Versuche unter vollkommen gleichen Umständen und namentlich gleichzeitig angestellt werden; und da weder ein öfteres Umschütteln noch die Digestionsdauer bei stets gleich bleibendem Verhältnisse der Erd- und Flüssigkeitsquantität die Resultate beeinflussten, so lag es nahe zu vermuthen, dass die jeweilig herrschenden Temperaturverhältnisse die Differenzen herbeiführen könnten. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurden die Proben einen bestimmten Zeitraum hindurch bei constanter höherer Temperatur mit der Salmiaklösung digerirt, wobei das Verdunsten zeitweilig ersetzt, schliesslich das ursprüngliche Gewicht genau hergestellt und die Absorption in üblicher Weise bestimmt wurde.

IV. Versuchsreihe.

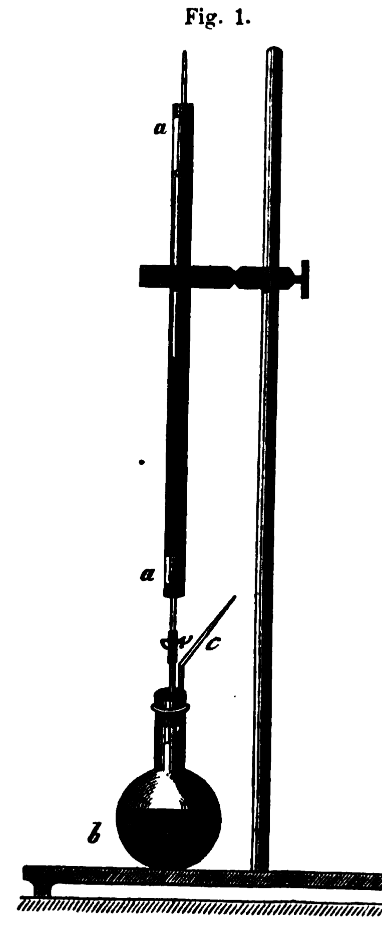
Erde.	Kreide.	Lösung.	Digestions-Dauer.	Digestions-Temperatur.	50 Gr. Erde absorbirten aus NH_4Cl.	50 Gr. Erde absorbirten aus NH_4NO_3
50 Gr.	5 Gr.	100 CC.	1/4 St.	50° C.	31,70 CC. N.	—
50	5	100	1/2	50	39,70	—
50	5	100	3/4	50	43,65	—
50	5	100	1	50	55,03	—
50	5	100	1/4	100	38,50	39,70
50	5	100	1/2	100	54,62	49,25
50	5	100	3/4	100	57,00	—

Hier zeigen sich schon erhebliche Differenzen. Es sei aber bemerkt, dass die bei der Kochhitze entweichenden Dämpfe stets alkalisch reagiren, also offenbar ein Ammoniakverlust stattfindet. Im Uebrigen zeigen auch die kalt behandelten Ansätze ein Entweichen von alkalischen Dämpfen, denn ein in den Kolben gehängter Curcumapapierstreifen nimmt eine deutliche rothbraune Färbung an und waren die Digestionskolben während der Zeit von 48 Stunden verschlossen, so konnte man beim Oeffnen derselben ein Entweichen expandirten Gases wahrnehmen. Mit dem Geruchssinne jedoch konnte unter keinen Umständen Ammoniak wahrgenommen werden.

Kocht man eine Salmiaklösung mit Kreidepulver, so entweichen massenhaft ammoniakalische Dämpfe, denn der kohlensaure Kalk tritt mit dem Salmiak in Wechselwirkung, es bilden sich Chlorcalcium und kohlensaures Ammon. Was bei der Kochhitze in relativ kurzer Zeit eintritt, kann bei gewöhnlicher Temperatur und längerer Digestion ebenfalls stattfinden. Die in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden wirken in der benannten Weise zersetzend auf den Salmiak ein. Findet diese Umsetzung an der Berührungsschichte zwischen Erde und Flüssigkeit statt, so geht das kohlensaure Ammon zum grossen Theile in die Salmiaklösung über und entweicht allmählich aus derselben in die darüber befindliche Luftschichte. Das innerhalb der Erdschichte sich bildende Zersetzungsproduct wird im Momente des Freiwerdens von den umliegenden Erdpartikelchen direct gebunden und absorbirt, soweit dies nämlich in der Fähigkeit der Ackererde liegt. Um diesem Uebel zu steuern, und das Entweichen des kohlensauren Ammoniaks auf das Minimum zu reduciren, muss noth-

wendigerweise der Querschnitt der Berührungsfläche möglichst klein, die Flüssigkeitsmenge aber, die über diesem geringen Querschnitt ruht, verhältnissmässig sehr gross sein. Dies kann man am einfachsten dadurch erreichen, wenn die Bestimmungen in einem sogenannten Verdrängungsrohre ausgeführt werden, d. i. in einem Rohr von 1,5—1,7cm. innerer Weite und 1 Meter Länge a a (Fig. 1), welches in ein Stativ solid eingespannt ist und an seinem unteren Ende einen durchbohrten Stopfen mit einem Glasröhrchen trägt. Die Vorlage besteht aus einem Kölbchen b, dessen doppelt durchbohrter Stopfen zwei Röhren trägt, von denen eine mittels eines Schlauchstückchens mit dem Röhrenende des Verdrängungsrohres verbunden wird. Ein Quetschhahn kann die Communication zwischen Verdrängungsrohr und Vorlage beliebig hemmen oder herstellen. Die zweite Bohrung des Stopfens trägt einen Haarröhrchenverschluss c. Soll nun eine Absorptionsbestimmung vorgenommen werden, so geschieht die Füllung des Rohres folgendermaassen: Zu unterst kommt eine etwa 0,5cm. hohe Baumwollschichte, darüber wird die gewogene Erdquantität möglichst gleichförmig und ziemlich locker eingefüllt und schliesslich die abgemessene oder gewogene Absorptionsflüssigkeit aufgegossen. Nun setzt man an das obere Ende des Verdrängungsrohres einen Haarröhrchen-Verschluss auf, um die Verdunstung der Flüssigkeit zu vermeiden, ohne jedoch die Luftcirculation in dem Inneren des Rohres zu hemmen. Die Flüssigkeit sickert allmählich durch die Erdschichte, wobei selbstverständlich der Quetschhahn offen bleiben muss. Hat die Flüssigkeit die Baumwollschichte erreicht, so schliesst man ab

Fig. 1.



und überlässt das Rohr sammt seinem Inhalte 24 Stunden sich selbst. Dann öffnet man den Verschluss und die Flüssigkeit tröpfelt langsam in die Vorlage ab, was je nach der Menge und Beschaffenheit des Bodens 2—8 Tage in Anspruch nimmt.*) Die in der Vorlage angesammelte Flüssigkeit wird, wie bereits oben angegeben, zur Bestimmung verwendet.

Ich fand mich zur Annahme dieser Methode zunächst durch einige Bedenken veranlasst, die ich in Bezug auf Knop's Verfahren hege, und die ich nicht umhin kann, im Folgenden mitzutheilen.

Zunächst musste es auffallen, dass dieselbe Menge einer und derselben Erde so variirende Absorptionsgrössen zeigte und zwar schwankt dieselbe zwischen 27 und 34, bei der Kochhitze selbst bis 57 CC. N. Ebenso auffallend muss es erscheinen, dass 50 Gr. Erde aus 200 CC. Salmiaklösung mehr Ammoniak zu absorbiren vermögen, als aus 100 CC. derselben Lösung. Zu ganz merkwürdigen Dingen gelangte Salomon.**) Er fand nämlich, dass die Erde aus 200 CC. einer Kalklösung dieselbe Menge Kalk absorbirte, mochte man 50 oder 100 Gr. Erde mit derselben Menge Flüssigkeit in Berührung bringen. Knop***) wiederholte diese Versuche und fand Salomon's Angaben vollkommen bestätigt, und zwar auch dann noch, wenn nur 25 oder 12,5 Gr. Erde mit 200 CC. derselben Flüssigkeit zusammengebracht wurden. Auch für Salmiak fand Knop die Beobachtung Salomon's bestätigt, jedoch wie er selber sagt, nur in einigen Fällen. Biedermann†) soll nach Knop bei einzelnen Erden in Bezug auf Kali-Absorption dasselbe Verhalten beobachtet haben. Diesem gegenüber muss ich jedoch bemerken, dass mir von Biedermann eine dem entgegengesetzte Aeusserung bekannt ist; in seiner Inaugural-Dissertation «Beiträge zur Frage der Bodenabsorption, Verl. von Ed. Focke Chemnitz» pag. 41 sagt er: «Die Absorption steigt mit der Menge des Bodens, doch keineswegs proportional dieser.» Mit dieser Erfahrung stimmen auch meine oben angeführten Versuche überein.

---

*) Namentlich hat man darauf zu achten, dass die Erde nicht etwa eingestampft, sondern möglichst locker eingefüllt werde, da sonst bei bündigen Bodenarten die Flüssigkeit kaum durchdringt. Aber auch nicht zu locker möge die Erde eingefüllt werden, da sich sonst Luftblasen in ihrem Inneren bilden, die den Contact zwischen Erde und Flüssigkeit hemmen würden.

**) Die Bonitirung der Ackererde p. 149.

***) Die Bonitirung der Ackererde p. 149.

†) Die Bonitirung der Ackererde p. 149.

Die Ursache dieser unregelmässigen Absorptionserscheinungen dürfte in Bezug auf Ammon vielleicht in der Bestimmungsmethode zu suchen sein; denn abgesehen von dem oben bereits angeführten Ammoniakverluste, der sich unvermeidlich in grösserem oder geringerem Maasse ergibt, ist ein Hauptmoment in den erwähnten Versuchen zu wenig berücksichtigt worden und zwar der Aussättigungspunkt der Ackererde. Hierunter ist jene Grenze zu verstehen, bis zu welcher die Ackererde überhaupt noch fähig ist, Salze oder deren Bestandtheile aufzunehmen. Ist diese Grenze erreicht und die Absorptionsgrösse durch einen absoluten Zahlenwerth ausgedrückt, so kann nur dieser fixe Zahlenwerth zur Begründung eines allgemeinen Gesetzes maassgebend sein. Ob es einen Aussättigungspunkt, eine Grenze, wo der Absorptionscapacität einer Erde Genüge geleistet ist, überhaupt gibt, mögen die nachstehenden Versuche entscheiden.

Va. Versuchsreihe.

Erde.	Kreide.	Lösung.	Die angewandte Erde absorbirte aus NH_4Cl.	Versuchs-No.
50 Gr.	5 Gr.	100 CC.	56,75 CC. N.	1
50	5	100	56,80	2
100	10	100	100,00	3
100	10	100	100,00	4
0	50	100	6,2	5

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Erde in dieser Weise behandelt, weit höhere Absorptionsverhältnisse zeigt. Ferner ist bemerkenswerth, dass in den Ansätzen Nr. 3 und Nr. 4 die Erde bis auf die letzte Spur das Ammoniak der Salmiaklösung entzog. Die Kreide nimmt auch etwas Ammon auf, es dürfte für genaue Versuche daher rathsam sein, den Kreidezusatz hinwegzulassen, um so mehr, als in dem Boden fast immer so viel kohlensaure Erden sich vorfinden, als zur Bindung der freigewordenen Salzsäure (nämlich des Salmiakrestes nach dem Entziehen des Ammoniaks aus dem Salze) nothwendig ist.

Es fragt sich nun, ob bei dem erwähnten Verfahren wirklich eine Aussättigung stattgefunden hat oder nicht. Ist Ersteres der Fall, so darf, wenn abermals Salmiaklösung in der angegebenen Weise durch

den Boden hindurchgelassen wird, keine fernere Ammoniakaufnahme mehr stattfinden.

Vb. Versuchsreihe.

Erde.	Kreide.	Lösung.	Die angewandte Erde absorbirte aus NH_4Cl.	Versuchs-No.
50 Gr.	5 Gr.	100 CC.	7,2 CC. N.	1
50	5	100	7,3	2
100	10	100	36,45	3
100	10	100	37,10	4

Dem Anscheine nach hat also abermals Absorption stattgefunden.

Nun ist aber Folgendes zu bedenken. Beim ersten Aufgusse ist nicht die ganze Flüssigkeitsmenge durchgeflossen, sondern es ist ein Theil derselben theils in der Erde selbst, vermöge deren wasserhaltender Kraft, theils in der Baumwolle, theils auch an der Rohrwandung haftend, zurückgeblieben. Hier sind nur zwei Fälle denkbar, entweder das in dieser Weise Zurückgebliebene hat die ursprüngliche Concentration, oder es besitzt die Concentration der durchgeflossenen Lösung. Ist Ersteres der Fall, so muss der zweite Aufguss, wenn er durch die Erde sickert und keine abermalige Absorption stattgefunden hat, die ursprüngliche Concentration besitzen. Ist hingegen Letzteres der Fall, so wird die durchgeflossene Lösung, bei derselben Voraussetzung, dass keine abermalige Absorption stattgefunden hat, eine Verdünnung erleiden, und zwar in dem Verhältnisse, welches sich ergibt, wenn man den Rest des ersten Aufgusses zu der beim zweiten Aufgusse durchsickerten Flüssigkeitsmenge addirt und daraus den durchschnittlichen Verdünnungsgrad berechnet. Z. B. im obigen Falle beträgt die in der Röhre nach dem ersten Aufgusse zurückgebliebene Flüssigkeitsmenge im Mittel aus zwei gut stimmenden Versuchen 13,38 Gr. Die durchgeflossene Lösung enthielt 43,25% N., folglich enthielten die 13,38 Gr. Flüssigkeit 5,787 CC. N. Als nun der zweite Aufguss erfolgte, war die Gesammtmenge der Lösung 113,38 Gr. d. i. 100 Gr. frische Lösung plus 13,38 Gr. noch vom ersten Aufguss zurückgebliebene Flüssigkeit; dem entsprach eine Ammoniakmenge von 105,787 CC. N. Gesetzt nun der zweite Aufguss wäre ohne Veränderung durch die Erde gesickert und zwar derart, dass die gefasste

Flüssigkeit vollständig verdrängt und durch frische Lösung ersetzt worden wäre, so haben sich in der Vorlage 13,38 Gr. Flüssigkeit, enthaltend 5,787 CC. N. + 86,62 Gr. mit 86,62 CC. Stickgas angesammelt, d. h. 100 Gr. Flüssigkeit mit 92,407 CC. N. d. h. die verdünnende Wirkung der oben benannten 13,38 Gr. und 5,787 CC. haltenden Flüssigkeit bewirkte, dass die ursprüngliche Lösung von 100 % auf 92,407 % herabgesetzt wurde, d. i. eine Differenz von 7,593 CC. N. Es hat somit beim zweiten Aufguss keine Absorption stattgefunden, die Verdünnung allein bewirkte die Stickgasanzeige. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse bei Nr. 3 und Nr. 4 obiger Versuchsreihe. Da 100 Gr. Erde beim ersten Aufgusse sämmtliches Ammon absorbirten, so enthielt das Rohr vermöge der wasserfassenden Kraft der Erde etc. 26,76 Gr. Flüssigkeit, die direct wie Wasser verdünnend auf den zweiten Aufguss wirkten. Die hiedurch erzielte Verdünnung war in Nr. 3 von 100 auf 78,88 = 21,11,

in Nr. 4 von 100 auf 78,88 CC. N. = 21,11 CC. N. Differenz.

Die wirkliche Absorption wird daher sein:

In Nr. 3 36,45 — 21,11 = 15,34 CC. N.

In Nr. 4 37,10 — 21,11 = 15,99 CC. N.

Die Gesammtabsorptionen sind mithin:

Vc.

Ansatz-No.	Absorbirte Stickgasmengen.		In Summa.
	Aus dem 1. Aufguss.	Aus dem 2. Aufguss.	
1	56,75	0	56,75
2	56,80	0	56,80
3	100,00	15,34	115,34
4	100,00	15,99	115,99

Diese Versuche lehren mithin: 1) dass bei dem Verfahren in Verdrängungsröhren eine Aussättigung der Erde an Ammoniak stattgefunden hat; 2) dass die Absorption mit der Menge des Bodens steigt, und zwar vollkommen proportional.

Es sei noch bemerkt, dass bei der Absorption der Salmiak durch die Erde in seine Bestandtheile zerlegt wird, und zwar wird das Ammoniak aufgenommen, während das Chlor, resp. seine Verbindung mit alkalischen Erdmetallen vollständig durchgeht. In Nr. 3 und 4 der

V. Versuchsreihe war im ersten Aufguss sämmtliches Ammoniak gefunden worden, während im Filtrate die ganze Menge Chlor vorhanden war.

Ist nun der Aussättigungspunkt einer Ackererde ein constanter, so muss, wenn die Concentration der Absorptionsflüssigkeit steigt, die Grösse der Absorption unverändert bleiben. Bevor ich jedoch die diesbezüglichen Versuche mittheile, möchte ich einer Bestimmungsmethode für Ammoniak gedenken, die sehr genaue Resultate gibt und die Vortheile einer raschen Ausführung gewährt. *) In dem hiesigen Laboratorium konnte nämlich bei einer Sommertemperatur von 23° C. die Entbindung des Stickgases mittels unterbromigsauren Natrons nie vollständig erzielt werden, indem selbst bei noch so langsamer Leitung des Zersetzungsprocesses stets geringe Mengen Ammoniak mit entwichen. Ein in das Azotometer gehängter Curcuma-Papierstreifen bewies dies hinlänglich. Wendet man nun für Absorptionsversuche concentrirte Salmiaklösungen an, so muss — falls eine Bestimmung mit unterbromigsaurem Natron ausgeführt werden soll — beträchtliche Verdünnung vorgenommen werden, in Folge deren sich ganz geringe Fehler schon derart multipliciren, dass die Resultate unbrauchbar werden. Bei der sogenannten indirecten Ammoniakbestimmung entgeht man aber diesen Unzukömmlichkeiten. Diese beruht nämlich auf dem Principe, dass, wenn man z. B. Salmiaklösung mit einer überschüssigen Menge von kohlensaurem Kali zur Trockene verdampft, kohlensaures Ammon und Chlorkalium sich bilden, welch ersteres vollständig entweicht; es bleibt Chlorkalium plus der überschüssigen Menge des kohlensauren Kalis zurück. Es ist nun leicht zu berechnen, wie viel Cubikcentimeter Normalsäure der angewendeten Menge kohlensauren Kalis entsprechen. Es wären dies z. B. m Cubikcentimeter. Titrirt man nun nach beendeter Abdampfung den aufgelösten Salzrückstand, so würden nur n Cubikcentimeter nöthig sein, da ja eine dem Salmiak aequivalente Menge Kalicarbonat zu Chlorkalium, einem neutral reagirenden Körper, umgewandelt würde. Es werden mithin m—n Cubikcentimeter genau der vorhandenen Salmiakmenge entsprechen.

Nach der Abdampfmenge ergaben 10 Gr. einer reinen Salmiaklösung 1,9780 Gr. bei 100° C. getrocknetes Salz. Nach der indirecten Methode wurden die oben erhaltenen 1,978 Gr. Salmiak mit 2,976 Gr.

*) Knop wendet dasselbe Verfahren für Kalibestimmungen an. Bonitirung der Ackererde p. 125.

chemisch reinem kohlensaurem Kali versetzt, das Gemisch in destillirtem Wasser gelöst und zur Trockene verdampft. Würde man 2,976 Gr. Kalicarbonat mit Normalsäure titriren, so würden hiezu 43,00 CC. Säure erforderlich sein. Der gelöste Abdampfungsrückstand bedurfte aber blos 6,00 CC.

Die Differenz von 37,00 CC. Normalsäure steht in genauem aequivalentem Verhältniss zu der vorhandenen Salmiakmenge. Die Berechnung ist einfach; 1000 : 53,5 = 37 : x; x = 1,9795 Gr. NH_4Cl. d. i. eine Differenz von 0,0015 Gr.

Wendet man diese Methode bei einer Flüssigkeit an, die kalkhaltig ist, was stets der Fall ist, wenn die von der Erde abgeflossene Lösung zur Bestimmung verwendet wird, so ist es am zweckmässigsten, mit Normalsalzsäure zu titriren, da sich hierbei lösliches Chlorcalcium bildet, während man mit Schwefelsäure kaum eine vollständige Zerlegung des Kalksalzes zu Stande bringt. Für alle Fälle ist es am zweckmässigsten, mit dem Säurezusatz zu weit zu gehen, und den Ueberschuss mit richtiger Normalnatronlauge zurückzutitriren. Der nach Prof. Wartha's*) Methode gereinigte Lackmus dient hiebei als ausserordentlich empfindlicher Indicator.

In Folgendem führe ich die Resultate der Absorptionsversuche, bei steigender Concentration der Absorptionsflüssigkeit an.

VI. Versuchsreihe.

Urspr. Conc.	Menge der abgeflossenen Lösung.	Salmiakgehalt der abgeflossenen Lösung.		Absorption.
		In Gr.	In %	
0,9897 %.	79,80 Gr.	0,4766	0,5973	0,292
1,9714	80,89	1,2364	1,5284	0,443
2,9465	77,664	1,9062	2,4544	0,492
4,7240	81,530	3,4288	4,2060	0,518
6,7600	78,50	4,8108	6,1285	0,631
7,7254	81,57	5,758	7,1193	0,606
8,7394	78,662	6,3118	8,0250	0,609
9,6113	78,465	7,0375	8,9690	0,612

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass bei steigender Concentration auch die Absorption steigt; die Constanz tritt erst bei den letzten vier Versuchen ein.

*) Természettudomanyi Közlöny Bd. VI, Heft 64 pag. 468.

Vergleichen wir dieses Resultat mit denen von Va und Vb, wo bereits der Sättigungspunkt bei einer Concentration von ca. 0,5% Salmiak erreicht schien, so wird man auf die Vermuthung geleitet, dass die Aussättigung eine relative und auch eine absolute sein kann und zwar derart, dass die Erde auch aus einer Lösung von geringem Ammongehalte schon im ersten Stadium des Durchsickerns bei einer gewissen Absorptionsgrenze stehen bleibt und von den nachfolgenden Schichten der Flüssigkeit nichts mehr aufnimmt. Diese Aussättigung ist aber nur eine relative, für den gegebenen Fall bestehende. Wird dieser Erde eine Flüssigkeit von höherer Concentration dargeboten, so findet abermals Absorption statt, bis endlich die Flüssigkeit die Concentration von 6,7% Salmiak angenommen hat, wo auch das Maximum der Absorption erreicht ist. Man mag nun über diese Grenze hinaus mit der Concentration beliebig steigen, die Aufnahme wird sich von nun an constant bleiben; die absolute Aussättigung ist erreicht.

Die in der VI. Versuchsreihe angeführten Absorptionen drücken die Differenz der procentischen Gehalte der ursprünglichen und der durchgeflossenen Lösung aus. Bei dieser Berechnung ist mithin die Annahme noch aufrecht erhalten, dass die im Rohre verbliebene Flüssigkeitsquantität die Concentration der durchgeflossenen Lösung besitzt. Ob diese Annahme auch bei Anwendung concentrirter Absorptionsflüssigkeiten ihre Richtigkeit hat, wurde durch folgende zwei Versuche entschieden. Es wurden nämlich je 50 Gr. Erde im Absorptionsrohre mit a) einer 4,714%, b) einer 15,948 percentigen Salmiaklösung in der üblichen Weise angesetzt und die abfliessende Lösung successive aufgefangen und zur Bestimmung verwendet. Die Resultate sind folgende.

VII. Versuchsreihe.

a) 50 Gr. Erde mit 4,714% Salmiaklösung.			b) 50 Gr. Erde mit 15,948% Salmiaklösung.		
Successive durchgeflossene Lösung.	Gehalt an Salmiak in Gr.	Gehalt an Salmiak in %.	Successive durchgeflossene Lösung.	Gehalt an Salmiak in Gr.	Gehalt an Salmiak in %.
23,0214 Gr.	0,7110 Gr.	3,08	27,848	4,173	14,98
14,6722	0,6794	4,63	26,664	4,219	15,82
8,6154	0,3729	4,328	7,104	1,1337	15,96
19,0524	0,8987	4,717	16,7799	2,7277	15,96
16,1781	0,7657	4,738	4,7168	0,7517	15,94

Hieraus ist ersichtlich, dass vorzüglich jener Theil der aufgegossenen Lösung, welcher in der Röhre zuerst mit der Erde in Berührung gekommen ist, seinen Ammoniakgehalt abgegeben hat. Könnte man bei dem Durchsickern diesen ersten Theil der Flüssigkeit von den nachrückenden Schichten der Flüssigkeitssäule vollständig absondern und jede Vermischung unter den besagten Schichten verhindern, so würde man ohne Zweifel finden, dass die später nachsickernden Theile der Flüssigkeit die ursprüngliche Concentration vollständig beibehalten haben. Die Verdrängung ist aber in diesem Sinne keine so vollständige, und blos die letzte Hälfte zeigt constant die ursprünglichen Ammongehalte. Der zuletzt vermöge der wasserhaltenden Kraft in der Erde verbliebene Theil der Flüssigkeit muss daher die Concentration der aufgegossenen und nicht die der durchgesickerten Flüssigkeit haben. Ferner geht aus Obigem hervor, dass die Grösse der Absorption bei gleichbleibender Concentration von der Menge der Flüssigkeit unabhängig ist; denn wenn einmal der Sättigungspunkt erreicht ist, findet beim Nachgiessen von abermals 100 oder 200 oder 300 Gr. derselben Absorptionsflüssigkeit beim Durchfliessen keine weitere Ammonabgabe statt. Die in der VI. Versuchsreihe angeführten Absorptionsgrössen können deshalb nicht richtig sein, denn sie drücken die Differenz des ursprünglichen Gehaltes gegen die der durchgeflossenen Lösung in der Weise aus, dass vorausgesetzt wird, der in der Erde zurückgebliebene Antheil der Flüssigkeit besitze den Concentrationsgrad der durchgeflossenen Lösung, was erwiesenermaassen nicht der Fall ist. Um richtige Resultate zu erzielen, muss daher die Rechnung folgendermaassen ausgeführt werden. Man wendet eine genau gewogene Salmiaklösung von bekanntem Gehalte A an, lässt nun möglichst vollständig in eine titrirte Vorlage abtropfen und bestimmt nun das Gewicht und den Salmiakgehalt B. Die Differenz des ursprünglich verwendeten Gewichtes gegen das des durchgeflossenen ergibt die Menge der in der Erde verbliebenen Lösung, deren Salmiakgehalt mit Zugrundelegung der ursprünglichen Concentration zu C berechnet wird. Es wird die Absorption $Q = A - (B + C)$ sein.

Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass die Grösse C in ihrer indirecten Bestimmung die Quelle eines Fehlers werden könnte, indem die Salmiaklösung stets Kalk aus der Erde hinwegführt und zwar in der Form von Chlorcalcium, was dazu beiträgt, das Gewicht der durchgeflossenen Lösung zu vergrössern. Für diese ist indess die Gewichtsvergrösserung ohne Belang, da in derselben der Salmiakgehalt

direct bestimmt wird; aber durch die Vergrösserung des Gewichtes der durchgeflossenen Lösung wird bei der Berechnung die Menge der in der Röhre verbliebenen Flüssigkeit verringert und die Grösse C zu niedrig ausfallen müssen. Der Vergleich des specifischen Gewichtes vor und nach der Absorption zeigt aber, dass die Differenz eine ganz geringe ist, was daher kommen dürfte, dass in dem Maasse als Ammoniak gebunden wird, auch Kalk in Lösung geht und diese beiden entgegengesetzten Wirkungen sich zum grössten Theile ausgleichen. Die sich ergebenden Differenzen sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

VIII. Versuchsreihe.

Salmiakgehalt in %.	Spec. Gew. der Salmiaklösung.	
	Vor der Absorption.	Nach d. Absorption.
11,713	1,0356	1,0363
12,329	1,0375	1,0375
13,200	1,0402	1,0418
14,127	1,0425	1,0449

Die Bestimmung wurde mit der Westphal'schen Wage bei 15° C. ausgeführt.

In Folgendem will ich noch die Resultate bezüglich der Absorptionsgrösse bei Anwendung von Flüssigkeiten mit steigender Concentration anführen, wobei auch schon die Concentrationsverhältnisse der gefassten und im Rohre verbliebenen Lösung in Rechnung gebracht wurden.

IX. Versuchsreihe.

Urspr. Concent.	Durchgeflossene Lösung.		Gefasste Flüssigkeit.		Corrigirte Absorption.
	Dem Gewichte nach.	Dem Gehalte nach.	Dem Gewichte nach.	Dem Gehalte nach.	
0,9897 %	79,80 Gr.	0,4767 Gr.	20,20 Gr.	0,1999 Gr.	0,3131
1,9714	80,89	1,2364	19,11	0,3767	0,3583
2,9465	77,664	1,9062	22,336	0,6518	0,3822
4,7240	81,53	3,4288	18,47	0,8724	0,4[illegible]3
6,760	78,50	4,8108	21,50	1,4534	0,50
7,7254	81,57	5,758	18,43	1,4240	0,544
8,7349	78,652	6,3118	21,348	1,8760	0,546
9,6133	78,465	7,0375	21,535	2,0698	0,5039

Diese corrigirten Absorptionen bleiben also auf demselben Punkte stationär, wie dieses die fehlerhaften thun, unterscheiden sich aber dennoch, insoferne sie durchgängig um eine constante Grösse niedriger erscheinen, und zwar ist diese Grösse gleich jener Differenz, die sich ergibt, wenn man den Salmiakgehalt der gefassten Flüssigkeitsmenge zuerst mit Zugrundlegung der ursprünglichen Concentration, dann mit Zugrundlegung der Concentration der durchgeflossenen Lösung bezeichnet und die erhaltenen Werthe von einander subtrahirt. Da nun die Erde unabhängig von der Concentration*) stets dieselbe Menge Salmiak bindet, so folgt hieraus, dass obige Differenz für alle Fälle eine gleiche sein muss. Das bisher Gesagte schliesst aber keinesfalls die Möglichkeit aus, dass eine andere Bodenart eine andere Maximalconcentration zur absoluten Aussättigung bedarf; vielmehr ist dieses höchst wahrscheinlich und daher ist mir die Angabe einer allgemeinen Maximalconcentration unmöglich. Dieselbe kann nur auf Grundlage von Versuchen mit den verschiedensten Ackererden gewonnen werden. Wie es aus Knop's**) interessanter Zusammenstellung von Ackererdanalysen hervorgeht, dürfte der Nilschlamm als die höchst absorbirende Ackerkrume zu betrachten sein. Im Interesse eines einheitlichen Verfahrens wäre es nun von Wichtigkeit, diejenige Concentration einer Salmiaklösung zu eruiren, bei welcher die benannte Erde eine constante, nunmehr unveränderliche Absorption zeigt und diese Concentration sollte vorläufig als Norm für alle übrigen Absorptionsbestimmungen angenommen werden.

Bei der Ausführung einer Absorptionsbestimmung ist endlich auch auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen und soll dieselbe einen bestimmten Grad nicht überschreiten. Bei einer von meinen Versuchsreihen erhielt ich weit höhere Absorptionen***). Ob hier durch die hohe Zimmertemperatur eine Verdunstung oder gar eine Zersetzung des Salmiaks die Ursache war, kann ich nicht bestimmen. Aber auch hier zeigt es sich, dass, nachdem irgend ein äusserer Einfluss eine Veränderung bewirkte und dieselbe in gleichem Maasse auf sämmtliche Röhren sich erstreckte, trotz der Verschiedenheit der Concentration das Endresultat sich gleich blieb.

---

*) Nämlich von Concentrationen vom Aussättigungspunkt aufwärts.

**) Bonitirung der Ackererde p. 136.

***) In dem Raume wurde zu dieser Zeit destillirtes Wasser bereitet, die Zimmertemperatur stieg bis 24° C. Das obere Ende der Röhre war mit Baumwolle verstopft, an der Rohrwandung zeigte sich auskrystallisirter Salmiak.

X. Versuchsreihe.

Urspr. Concentr.	Absorption.
11,713 %	0,7058
12,329	0,719
13,200	0,713
14,127	0,714
14,956	0,693
16,153	0,720

Um für alle Fälle Gewissheit über die Unabhängigkeit der Absorptionsgrösse von der Concentration der Lösung zu erlangen, wurde noch eine Generalprobe gemacht, indem 4 Röhren mit je 50 Gr. Erde gefüllt wurden. Zwei Proben wurden mit einer 7,2056 percentigen, die anderen zwei Proben dagegen mit einer 19,78 percentigen Salmiaklösung versetzt. Die hierbei erzielten Resultate sind folgende.

XI. Versuchsreihe.

Urspr. Concentr.	Absorption.
7,2056	0,5091
7,2056	0,5026
19,78	0,5907
19,78	0,5723

Differenzen, wie sie hier erscheinen, können in dem Bereiche der Beobachtungsfehler liegen. Bei einer fast dreifachen Concentration der Salmiaklösung ist die Aufnahme dieselbe geblieben.

Bevor ich meine heutigen Mittheilungen schliesse, erlaube ich mir die Bemerkung, dass ich die Frage der Bodenabsorption noch weiter eingehender Forschung bedürftig finde, und ich behalte mir vor, auf den Gegenstand zurückzukommen, sowie die Resultate meiner Untersuchungen in Bezug auf Kali und Phosphorsäure, die noch im Gange sind, seiner Zeit mitzutheilen.

Zum Nachweis der salpetrigen Säure.

Von

W. D. Gratama.

Bei meinen Untersuchungen von einigen Trinkwassern Gröningens bestimmte ich die salpetrige Säure nach der colorimetrischen Methode von Trommsdorff*) mittelst Schwefelsäure und Jodkaliumstärke. Die Zuverlässigkeit dieser Methode ist von mehreren Seiten bezweifelt worden.

Kämmerer**) behauptet, dass die, von der Schwefelsäure freigemachte, Salpetersäure von den, im Wasser immer anwesenden, organischen Stoffen zu salpetriger Säure reducirt wird. Die Reaction mittelst Jodkaliumstärke und Schwefelsäure würde also zu ganz falschen Resultaten führen. Er schlägt deshalb vor die Schwefelsäure durch Essigsäure zu ersetzen. Zum Beweise seiner Behauptung weist er nur auf die Thatsache hin, dass er, bei der Untersuchung von 109 Brunnenwassern nur in 6 mittelst Essigsäure salpetrige Säure auffinden konnte, während er sie mittelst Schwefelsäure in 21 Wassern nachzuweisen vermochte.

Schon Fresenius***) hat nachgewiesen, dass die Empfindlichkeit der Reaction durch die Anwendung der Essigsäure ausserordentlich geschwächt wird. Die von Kämmerer beobachtete Thatsache erklärt sich dadurch von selbst. Kämmerer nimmt also a priori an, dass eine Reduction der Salpetersäure durch organische Stoffe in so verdünnten Lösungen (wie Brunnenwasser sind) stattfinden kann. Zum Beweise nun, dass unter den genannten Bedingungen eine Reduction nicht stattfindet, habe ich folgende Versuche vorgenommen.

I. Von einem natürlichen Wasser wurden 100 CC. gemischt mit 3 CC. Zinkjodidstärkelösung und 1 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 : 3). Selbst nach 24 Stunden war die Mischung noch ganz farblos. Dieses Wasser enthält also keine Spur salpetriger Säure; es enthält eine überaus grosse Menge organischer Stoffe (auf 100,000 Theile Wasser wurden 5,711 Theile Kaliumhypermanganatlösung angewandt), aber nur eine Spur Salpetersäure. Würde also absichtlich Salpetersäure beigemischt, dann müsste nach Kämmerer mit Zinkjodidstärkelösung und

---

*) Vergl. Kubel, Anleitung zur Untersuchung des Wassers Seite 72. Alle weiter angeführten Lösungen sind nach Kubel bereitet.

**) Diese Zeitschrift 12, 377.

***) Diese Zeitschrift 12, 427.

Schwefelsäure auch in diesem Wasser die Reaction hervortreten. Dies geschieht aber durchaus nicht, wie aus dem folgenden Versuch hervorgeht.

II. Es wurden 100 CC. dieses Wassers mit 1 CC. einer Lösung von Kaliumnitrat (1 CC. = 1 Milligr. $N_2\Theta_5$), 3 CC. Zinkjodidstärkelösung und 1 CC. verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach 24 Stunden war keine Bläuung eingetreten.

Gegen diesen Versuch könnte man einwenden, dass bei einer grösseren Menge von Salpetersäure wenigstens ein Theil reducirt werden könnte. Um auch diesen Einwand zu beseitigen, habe ich noch folgenden Versuch angestellt.

III. Zu 100 CC. dieses Wassers setzte ich 0,020 Grm. $N_2\Theta_5$, 3 CC. Zinkjodidstärkelösung und 1 CC. verdünnte Schwefelsäure. Nach 24 Stunden war auch hier keine Reaction eingetreten.

Hieraus schliesse ich, dass die Behauptung Kämmerer's, insoweit sie die natürlichen Wasser betrifft, durch seine eigenen Angaben. nicht bestätigt wird, und durch die Bemerkung von Fresenius und meine Versuche als völlig irrig bewiesen ist.

In der Absicht zu beweisen, dass selbst bei absichtlichem Hinzufügen von Stoffen mit bekanntlich energisch reducirender Wirkung keine Reduction der Salpetersäure stattfindet, stellte ich folgende Versuche an:

IV. 100 CC. destillirtes, salpetersäurefreies Wasser wurden gemischt mit 1 CC. entfärbtem Harn*) und 3 CC. Zinkjodidstärkelösung Nach 24 Stunden war die Flüssigkeit noch ganz farblos. Aus dem Ausbleiben der Reaction könnte man schliessen, dass die angewandten Stoffe salpetrigsäurefrei waren, aber auch, dass in dem nach obiger Methode entfärbten Harne noch jodbindende Stoffe anwesend waren. Der letztere Schluss ist aber der richtige nicht, wie folgender Versuch beweist:

V. Es wurde zu der nämlichen Mischung IV. 1 CC. einer Lösung von salpetriger Säure (1 CC. = 0,01 Milligr. $N_2\Theta_3$) zugesetzt. Nach 24 Stunden war Bläuung eingetreten.

Die angewandten Lösungen waren also salpetrigsäurefrei und konnten zum folgenden Versuch gebraucht werden.

---

*) Zur Entfärbung wurde dem Harne Bleiacetat zugesetzt, von dem Niederschlage abfiltrirt, aus der Lösung das überschüssige Blei mittelst Schwefelsäure ausgefällt und wieder filtrirt.

VI. Zu 100 CC. destillirtem Wasser fügte ich 1 CC. entfärbten Harn, 1 CC. Kaliumnitratlösung, 3 CC. Zinkjodidstärkelösung und 1 CC. verdünnte Schwefelsäure. Nach 24 Stunden war die Mischung noch ganz farblos.

Auch hier hatte also keine Reduction der Salpetersäure stattgefunden. Als ich in diesem Versuch den entfärbten Harn ersetzte durch einen wässerigen Auszug von Hefe, von dem ich nachwies, dass er vollkommen salpetrigsäurefrei war, trat auch hier nach 24 Stunden keine Reaction ein. Aus diesen Versuchen, mit absichtlich zugesetzten reducirenden Stoffen, folgt, dass unter den genannten Umständen keine Reduction der Salpetersäure stattfindet.

Auch Aeby*) hat die Zuverlässigkeit der Reaction mittelst Jodkaliumstärke und Schwefelsäure in Zweifel gezogen. Er behauptet, dass humussaures Eisen, bei Abwesenheit von salpetriger Säure, die Jodzinkstärkelösung zu bläuen vermag und so zu Irrthümern führen könnte. Experimentelle Beweise dazu hat er aber meines Wissens nicht angeführt. Eine Prüfung war also nothwendig. Ich hatte dazu zufällig eine gute Gelegenheit, weil das obengenannnte natürliche Wasser I völlig salpetrigsäurefrei war. Es setzte sich hierin nach einigem Stehen ein röthlich braunes Sediment ab. Es versteht sich, dass das Wasser, welches gebraucht wurde, zu Versuch I, um den Nachweis zu liefern, dass es vollkommen salpetrigsäurefrei war, sorgfältig von dem humussauren Eisen abfiltrirt worden war. Der Niederschlag bestand aus humussaurem Eisen, wie aus Folgendem hervorgeht. Eine Portion wurde eingeäschert; im Rückstand wies ich Eisen mittelst der bekannten Reactionen nach. Eine andere Portion wurde mit Kalilauge ausgekocht und mit Salzsäure die Humussäure gefällt. Es wurde nun folgender Versuch vorgenommen.

VII. Ich mischte 100 CC. dieses Wassers mit so viel von dem Niederschlag, dass es ganz trübe war, und setzte noch 3 CC. Zinkjodidstärkelösung und 1 CC. verdünnte Schwefelsäure zu. Nach 24 Stunden war noch keine Bläuung eingetreten. Das fein suspendirte humussaure Eisen hat die Jodstärke nicht gebläut. Die Behauptung Aeby's, dass das in den natürlichen Wassern vorkommende humussaure Eisen Jodstärke bläue, ist also unbegründet.

Hätte aber Aeby behauptet, dass reines Eisenoxyd die Jodstärke

*) Diese Zeitschrift 12, 370.

zu bläuen vermag, dann könnte ich seine Angaben bestätigen, wie folgender Versuch beweist.

VIII. Zu einer Mischung von 100 CC. salpetrigsäurefreiem destillirtem Wasser, 3 CC. Zinkjodidstärkelösung und 1 CC. verdünnter Schwefelsäure setzte ich so viel von salpetrigsäurefreiem Eisenoxyd, dass die Flüssigkeit ganz trübe war. Nach 24 Stunden war Bläuung eingetreten.

Dieser Versuch, mehrmals wiederholt, hatte immer den nämlichen Erfolg. Ich stellte mir das vollkommen salpetrigsäurefreie Eisenoxyd dar durch Fällung von reinem Eisenchlorid mit Ammon; der Niederschlag wurde einige Male mit reinem Wasser decantirt. Durch Controlversuche wurde nachgewiesen, dass das Eisenchlorid, die Ammonflüssigkeit und das Wasser vollkommen salpetrigsäurefrei waren.

Ausser Kämmerer und Aeby ist die colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure nach Trommsdorff auch von Fischer*) als unzuverlässig erklärt. Zur Unterstützung seiner Behauptung beschreibt er einen seiner Ansicht nach neuen Versuch, wodurch allerdings nichts mehr bewiesen wird, als die bekannte Thatsache, dass die Farbstoffe des Harnes das Vermögen haben, freies Jod zu binden**). Das ist der einzige, in dem ganzen angeführten Artikel genannte Grund, woraufhin er die Methode verurtheilt. Das Vorkommen von Harnfarbstoffen in Brunnenwassern ist so unwahrscheinlich, da es ja Körper sind, die durch Oxydation ausserordentlich leicht zerstört werden, dass man diesem Bedenken gegen die Methode von Trommsdorff nur wenig Gewicht beilegen kann.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass die Einwände Kämmerer's, Aeby's und Fischer's gegen die Zuverlässigkeit der colorimetrischen Methode von Trommsdorff unbegründet sind.

Physiologisches Laboratorium in Gröningen, im Januar 1875.

---

*) Dingler's Polytechn. Journ. **212**, 204.

**) Vergl. Gorup-Besanez, Physiol. Chemie, 2. Aufl. S. 516.

Ueber die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Kobalt im Nickel.

Von

Dr. Fleitmann.

Die genaue Bestimmung geringer Mengen Kobalt im Nickel bietet wegen der beschränkten .Unlöslichkeit des gelben Doppelsalzes mit salpetrigsaurem Kali und wegen des leichten Mitfallens anderer Doppelsalze grosse Schwierigkeiten, und es liefert, sobald es sich um Verhältnisse von weniger als 1 Theil Kobalt auf 100 Theile Nickel handelt, die direkte Fällung mittelst salpetrigsauren Kalis sehr wenig übereinstimmende Resultate.

Um genannte Schwierigkeiten zu vermeiden, wende ich bereits seit etwa 15 Jahren mit grossem Vortheil eine vorherige Abscheidung des Kobalts zusammen mit einem gewissen Theil des Nickels an, wodurch eine Concentration des Kobaltgehalts erzielt wird, die, wie leicht einzusehen, die Genauigkeit der Bestimmung des Kobalts durch salpetrigsaures Kali bedeutend erhöht.

Diese Concentration erreicht man auf sehr leichte Weise durch eine partielle Fällung der vorher neutralisirten salzsauren Lösung des Nickels und Kobalts mittelst einer schwach alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natron.

Bekanntlich wird aus Nickel und Kobalt enthaltenden Lösungen durch unterchlorigsaure Salze zunächst das Kobalt in der Form von braunem Oxydhydrat gefällt und es beginnt erst hierauf bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels die Bildung von schwarzem Nickeloxydhydrat.

Man sucht nun zu gedachtem Zwecke die partielle Fällung mittelst unterchlorigsauren Natrons so zu leiten, dass ein Verhältniss von mindestens 2 Theilen Nickel auf 1 Theil Kobalt niedergeschlagen wird und kann dann sicher sein, dass in der zurückbleibenden Nickellösung keine wägbare Spur von Kobalt mehr vorhanden ist. Man erkennt das richtige Verhältniss leicht an der Farbe, welche die Lösung des Niederschlags nachher zeigt. Bei einem Verhältniss von 3 Theilen auf 1 Theil Kobalt ist dieselbe fast farblos;*) bei mehr Nickel spielt sie in's Grünliche,

*) In vielen Lehrbüchern heisst es irrthümlich, dass die Nickel- und Kobaltsalze in Gemischen von gleichen Theilen farblos seien, während 3 Nickel auf 1 Kobalt nahezu farblose Lösungen bilden. Fl. — Vergleiche in dieser Beziehung auch Winkler d. Zeitschr. 5, 425. R. F.

bei weniger Nickel in's Röthliche. Ist die erhaltene Lösung intensiv roth, so muss man befürchten, dass noch Kobalt in Lösung geblieben, und es ist in diesem Falle eine zweite partielle Fällung anzurathen.

Bei einiger Aufmerksamkeit erkennt man übrigens leicht die beginnende Fällung des Nickeloxydhydrates, theils an der viel schwärzeren Farbe des Niederschlags, theils an der gleichzeitigen stärkeren Entwicklung der Sauerstoffbläschen beim Kochen der Lösung. Unter Beobachtung dieser Anzeichen ist es nach einiger Uebung gar nicht schwierig, sogleich ein richtiges, zweckentsprechendes Verhältniss von Nickel- und Kobaltoxydhydrat auszufällen.

Nach leichtem Auswaschen löst man den so erhaltenen Niederschlag der beiden Oxydhydrate mit warmer Salzsäure vom Filter, beseitigt durch Kochen das überschüssige Chlor und fällt in der Wärme mittelst Kalilauge das Gemisch von Kobaltoxydul und Nickeloxydul aus. Nachdem dasselbe filtrirt und mit Wasser etwas gewaschen, wird es in Essigsäure oder Salpetersäure aufgelöst und damit in gewohnter Weise zur Fällung des Kobalts mittelst salpetrigsauren Kalis verfahren. Das zur partiellen Fällung der Oxydhydrate dienende unterchlorigsaure Natron stellt man sich sehr leicht durch Umsetzung einer starken Chlorkalklösung mit reinem kohlensaurem Natron dar.

Das vom Niederschlag des kohlensauren Kalks abgegossene oder filtrirte unterchlorigsaure Natron enthält in der Regel anfangs noch etwas Kalk und Magnesia, welche Erden sich aber auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge bei längerem Stehen vollständig als kohlensaure Salze abscheiden. Reines unterchlorigsaures Natron ist ausserdem, worauf ich die Analytiker aufmerksam machen möchte, für Oxydationszwecke ein so bequemes Reagens, dass es auf keinem Reagenstisch fehlen sollte.

Ueber Filtration.

Von

Dr. Fleitmann.

Die Theorie des Filtrirens, diese Geduldsprobe der Chemiker, scheint mir nicht so allgemein bekannt zu sein, als sie es sein sollte. Während man in neuerer Zeit das Filtriren durch Anwendung von Druck möglichst zu beschleunigen gesucht hat und Jeder den Einfluss des Druckes

auf die Schnelligkeit der Operation kennt, ist ein anderer Umstand, der dabei von grosser Wichtigkeit ist, nicht allgemein bekannt geworden. Es ist dies die Abhängigkeit der Schnelligkeit, womit eine Flüssigkeit filtrirt, von der Dicke des Filters.

So oft ich meinen chemischen Freunden zum ersten Male die Frage vorgelegt, welches Filter filtrirt besser, ein dickes oder ein dünnes, so habe ich fast ausnahmslos die Antwort erhalten: «Bei sonst gleicher Qualität filtrirt offenbar das dünne Filter besser als das dicke.»

Und doch ist grade das Gegentheil der Fall: ein doppeltes Filter filtrirt fast doppelt so rasch als ein einfaches und ein dreifaches wieder rascher als ein doppeltes.

Seitdem ich vor etwa 18 Jahren diese Beobachtung zuerst gemacht, habe ich fast nie mehr ein einfaches Filter gebraucht und wende ich in der Regel bei quantitativen Analysen ein oberes dünneres Filter von schwedischem Papier mit darunter liegendem dickerem Filter von Wollpapier oder anderem losem Papier an.

Ich habe von Zeit zu Zeit anderen Chemikern mündliche Mittheilungen über die grossen Vortheile gemacht, die diese Methode gewährt, da ich mich aber kürzlich beim Besuch verschiedener Laboratorien überzeugt, dass die Thatsache noch nicht zur allgemeinen Kenntniss gelangt ist, so übergebe ich sie hiermit der Oeffentlichkeit, hoffend, dass die Notiz hier und da von Nutzen sein werde.

Die Erklärung der anfangs überraschenden Thatsache findet sich bei näherer Betrachtung des Vorgangs leicht. Die filtrirte Flüssigkeit hat sich offenbar in dem Lumen des Filters, resp. in dem Querschnitt desselben, längst den Wänden des Trichters fortzubewegen, um zum Ausflussrohr zu gelangen und findet einen starken Widerstand, wenn das Filter dünn, resp. wenn der Querschnitt des ringförmigen Filterkanals zu eng wird. Je dicker das Filter ist, desto weiter ist gewissermaassen der Kanal, in welchem sich die filtrirte Flüssigkeit voran nach dem Fusse des Trichters bewegt.

Als Beleg für die Thatsache gebe ich in folgendem einige Versuchszahlen: Von 3 ganz gleichen Trichtern wurde der erste mit einem einfachen schwedischen Filter versehen, der zweite wurde mit demselben schwedischen Filter und darunterliegendem Filter von etwas dickerem Papier versehen, der dritte endlich bekam ebenfalls ein schwedisches Filter aber mit 2 darunter liegenden Filtern von dickerem Papier. Durch diese 3 Trichter wurde dann dieselbe Flüssigkeit, verdünnte

Eisenchloridlösung mit Ammoniak gefällt, in der Weise filtrirt, dass eine ganze Stunde lang die 3 Trichter immer voll gehalten wurden. Nach Ablauf dieser Zeit war die durch den ersten Trichter filtrirte Flüssigkeit auf das Maass von 278 CC. die durch den zweiten auf 560 CC. die durch den dritten auf 642 CC. angewachsen.

Noch viel auffallender ist der Unterschied, wie leicht erklärlich, bei solchen Niederschlägen, die die Poren des Filters bis zu einer gewissen Tiefe verstopfen; doch mag das obige Beispiel mit einem normalen Niederschlage genügen.

Einige Anwendungen der Salicylsäure in der analytischen Chemie.

Von

Dr. F. Mohr.

Für die Stärkelösung habe ich zu ihrer Haltbarmachung Chlorzink und flüssiges Chlorcalcium empfohlen. Die erstere ist absolut auf unbestimmte Zeit haltbar, die mit Chlorcalcium und Kochsalz aber nicht. Die Gegenwart von Chlorzink ist aber in einigen Fällen unangenehm, wenn z. B. kohlensaures Natron vorhanden ist, wie bei alkalischen Bleichflüssigkeiten. Ich finde nun, dass die Salicylsäure in sehr kleiner Menge heiss aufgelöst, die Stärkelösung ganz haltbar macht. — Die gesättigte Weinsteinlösung zur Kalibestimmung ist weder durch Carbolsäure, noch Pfeffermünzöl, noch andere ätherische Oele haltbar geworden. Mit etwas Salicylsäure kalt vermengt, ist sie schon 4 Monate im warmen Raume haltbar geblieben. Auch eine Lösung von schwefelsaurem Chinin wird dadurch haltbar, was für die Pharmacie nicht ohne Interesse ist. — Zehntel unterschwefligsaures Natron wird durch 2 Gramm kohlensaures Ammoniak auf 1 Liter ganz haltbar.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Zur Lehre von den katalytischen Wirkungen hat G. Hüfner*) sehr schätzenswerthe Beiträge geliefert, auf welche wir jedoch nur aufmerksam machen können, da die sehr umfangreiche Originalabhandlung einen Auszug nicht wohl gestattet.

Zur Spectralanalyse gefärbter Flüssigkeiten und Gläser. W. Stein**) hat seine Untersuchungen über diesen Gegenstand fortgesetzt und die Resultate derselben in einer ausführlichen Abhandlung niedergelegt, welche sich an seine früheren Mittheilungen***) über denselben Gegenstand anschliesst.

Wir müssen es uns leider versagen auf die interessante Abhandlung näher einzugehen und uns damit begnügen die Sätze mitzutheilen, welche der Verfasser bezüglich der Verwendbarkeit der spectroskopischen Beobachtung farbiger Mittel zu analytischen Zwecken aufstellt:

«1. Der Charakter eines gewöhnlichen Mischungsspectrums wird nur durch die sichtbare Farbe des Mittels bedingt. Er ist unabhängig von der chemischen Substanz, denn Eisenchlorid und Platinchlorid einerseits, Pikrinsäure, Ferrocyankalium, essigsaures Uran, neutrales chromsaures Kali, Phosphormolybdänsäure, eine Abkochung von Gelbholz, Goldchlorid andrerseits lassen keine Verschiedenheiten ihrer Spectra erkennen.»

«2. Beimischung von andersfarbigen Stoffen verändert den Charakter.»

«3. Das Aussehen ist mit der Farbendichte, resp. Beleuchtung veränderlich.»

«4. Geringe Verschiedenheiten im Farbenton markiren sich in der Regel nicht deutlich.»

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **10**, 148 u. 385.

) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **10, 368; vom Verfasser eingesandt.

***) Vergl. diese Zeitschrift **13**, 302.

«Hieraus folgt, dass die gewöhnlichen Mischungsspectra zur Identificirung einer Substanz werthlos sind. Dazu eignen sich nur allein die unveränderlichen Streifenspectra, welche bis jetzt, wie bekannt, an einer nur geringen Zahl von Stoffen beobachtet worden sind. Weitere Forschungen, um die Zahl derselben zu vermehren, sind wünschenswerth nicht blos wegen ihres praktischen Nutzens, sondern noch mehr, um die wahre Ursache dieser räthselhaften Erscheinung aufzufinden.»

Ueber Löthrohranalyse hat W. A. Ross*) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, welche sich durch viele Nummern der Chemical News hindurchzieht und welche einen Auszug nicht wohl gestattet, so dass wir uns mit dem Hinweise auf dieselbe begnügen müssen.

Auf eine Fehlerquelle beim Gebrauche von Quecksilberthermometern hat Thomas M. Morgan**) aufmerksam gemacht.

Er beobachtete, dass ein Thermometer, welches in einen Destillationsapparat so eingefügt war, dass der ganze Quecksilberfaden den heissen Dämpfen ausgesetzt war, nach einer Destillation von einigen Tagen die Temperatur um 3° zu niedrig angab. Es zeigte sich bald, dass dies daher rührte, dass sich ein Theil des Quecksilbers verflüchtigt und in dem oberen dem Dampfstrome nicht ausgesetzten Theile der Thermometerröhre condensirt hatte. Vereinigte man den nach oben destillirten Antheil Quecksilber durch vorsichtiges Klopfen mit dem Hauptfaden, so zeigte das Thermometer wieder die Temperatur richtig an.

Verfasser stellte durch einige Versuche fest, dass bei dem von ihm benutzten Thermometer eine 1—1,5° entsprechende Quecksilbermenge verflüchtigt wurde, wenn man den Quecksilberfaden desselben während eines Tages auf 60—100° erhitzte.

Die Sache verdient um so mehr Beachtung, weil die geringe Menge des am oberen Ende des Thermometerrohres condensirten Quecksilbers leicht übersehen werden kann.

Ein neues Thermometer, welches dazu geeignet ist, die Meerestemperatur in bedeutenden Tiefen zu messen, haben Negretti und Zambra***) construirt. Wir müssen uns bezüglich desselben mit dem Hinweise auf die Originalmittheilung begnügen.

*) Chem. News **27**, 67 ff.
) Chem. News **29, 111.
***) Chem. News **29**, 201.

Einen neuen Extractionsapparat für Fettbestimmungen hat B. Tollens*) angegeben. Derselbe stimmt im Aeusseren mit dem von Zulkowski empfohlenen**) überein, unterscheidet sich von ihm jedoch dadurch, dass die Watte vermieden und durch ein Filtrum ersetzt ist. Diese Modification gewährt den Vortheil, dass sich die extrahirte Substanz behufs weiterer Untersuchung leicht und vollständig von dem Filtrum entfernen lässt, während eine genaue Trennung der extrahirten Substanz von der Watte recht schwierig ist.

Die Anordnung des Tollens'schen Apparates ergibt sich aus Fig. 1 auf Taf. I. A ist ein gewogenes Kölbchen von 100 CC. Inhalt, B ein unten 5—7^{mm}, oben 35^{mm} weites Glasrohr mit seitlich angeblasener enger Röhre, C das unten etwas verjüngte und mit ausgebogenem Rande versehene Rohr, in welchem die zu extrahirende Substanz sich befindet, und an welches oben ein dem an B befindlichen entsprechendes engeres Rohr angeschmolzen ist. Die untere Oeffnung wird durch ein übergelegtes Blatt Filtrirpapier und ein mittelst eines starken Fadens darüber gebundenes Stückchen Leinen verschlossen, darauf die gewogene Substanz eingebracht und das Rohr durch den Kork D mit dem weiteren Rohr B verbunden. Durch den Kork E wird es darauf an das Kühlrohr F gefügt. F ist ein 1—$1^1/_2{}^m$ langes, 5—7^{mm} weites Glasrohr, welches über der gewöhnlichen Flamme im Zickzack gebogen ist, und an dessen oberem Ende ein Trichterrohr befindlich sein kann. Das untere Ende passirt den Kork G der umgekehrten Glocke H (statt deren sehr gut eine Wasserflasche mit abgesprengtem Boden dienen kann,) welche zu Beginn des Versuchs mit Wasser gefüllt wird. Das eiserne Stativ mit Ring hält die Glocke und an dieser hängt der ganze übrige Apparat, welcher somit viel compendiöser ist, als er bei Anwendung eines Liebig'schen Kühlers sein könnte.

Man gibt in das Kölbchen A circa 30 Grm. entwässerten Aether und erhitzt mittelst einer sehr kleinen Flamme, worauf die Aetherdämpfe durch die beiden mittelst eines durchbohrten Korkes verbundenen angelötheten Röhren in den Kühler passiren, dort sich condensiren und der Aether auf die Fettsubstanz fliesst. Die Fettlösung filtrirt klar durch den Papier- und Leinenverschluss in das Kölbchen A und lässt den

*) Journ. f. Landw. **22**, 254; vom Verfasser eingesandt.

) Diese Zeitschrift **12, 303; bezüglich anderer Extractionsapparate für Fettbestimmungen vergl. diese Zeitschrift **1**, 490; **6**, 370; **7**, 68; **9**, 354; **12**, 303.

Aether fortwährend zu neuem Extrahiren dienen. Man kann den Apparat stundenlang sich selbst überlassen, erhält stets klare Flüssigkeiten, und beim Destilliren der Aetherlösung von den angewandten 30 Grm. Aether noch etwas zurück, so dass der Verlust sehr gering und die Anwendung sehr bequem ist.

Ein Extrahiren von 1—1½ Stunden genügt zuweilen, meist sind jedoch 2—4 Stunden erforderlich, bis eine verdampfte Probe der aus B tropfenden Flüssigkeit keinen Fettrand mehr hinterlässt.

Auch Richard Maly*) hat einen Extractionsapparat angegeben, der dem von Zulkowski**) beschriebenen sehr ähnlich ist und von dessen Beschreibung wir daher absehen können.

Maly zieht es wie Tollens vor bei quantitativen Arbeiten den gewöhnlich angewandten Baumwollpfropf durch ein Papierfilter zu ersetzen.

Neue Spritzflaschen haben W. J. Land***) und George Foord†) construirt. Beide hatten die Absicht eine Verunreinigung des destillirten Wassers (oder anderer zum Auswaschen dienender Flüssigkeiten) durch Staub oder durch Speichel, die bei den gewöhnlichen Spritzflaschen nicht ausgeschlossen ist, möglichst zu verhüten.

Fig. 2.



Land's Spritzflasche besteht aus einem Kolben, an dessen Hals seitlich ein kurzes Ansatzrohr angeblasen ist, welches einen kleinen Kautschukballon trägt; die Mündung des Kolbenhalses ist mit einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen das wie gewöhnlich hergerichtete Ausflussrohr hindurch geht. Drückt

*) Ann. Chem. **175**, 81.

) Diese Zeitschrift **12, 303.

***) Amer. Chemist **3**, 221.

†) Chem. News **30**, 192.

man auf den Kautschukballon, so fliesst die in der Spritzflasche enthaltene Flüssigkeit in einem der Stärke des Druckes entsprechenden Strahl aus; hört der Druck auf, so tritt durch das Ausflussrohr Luft ein und füllt den Kautschukballon wieder.

Bei der von G. Foord angegebenen Spritzflasche ist das Einblaserohr von eigenthümlicher Construction, welche aus Fig. 2 (auf der vorigen Seite) ohne weitere Erklärung verständlich ist. Die Herstellung erfordert eine gewisse Fertigkeit im Glasblasen und die Handhabung besondere Vorsicht. Das Ausflussrohr ist bei dieser Spritzflasche in bekannter Weise so hergerichtet, dass man dem Strahl leicht jede beliebige Richtung geben kann.

Ein Quecksilberventil, welches gestattet Gase oder Flüssigkeiten, die Quecksilber nicht angreifen, bequem nach einer Richtung zu leiten ohne dass ein Zurückströmen derselben möglich ist, hat A. Gawalovski*) angegeben.

Dasselbe besteht aus einem engen Schenkelrohr, welches 1 Centimeter über der Biegung, bei a (siehe Fig. 2 auf Taf. I.) verengt ist. In dieser Verengung spielt der kleine Glastropfen b derart, dass er bei dem Stande a_1 b_1 (siehe Fig. 3 auf Taf. I.) die Verengung schliesst.

In der Biegung des Rohres befindet sich etwas Quecksilber. In der in Fig. 2 versinnlichten Weise kann nun ein Gas oder eine Flüssigkeit (vorausgesetzt, dass ein kleiner Druck vorhanden ist) das Ventil passiren; ein Zurücktreten ist aber nicht möglich, weil sonst das Ventil den in Fig. 3 dargestellten Stand annehmen und dadurch einen völligen Abschluss bewirken würde.

Zur Herstellung des Apparates wählt man ein ziemlich starkwandiges Glasrohr, staucht dasselbe erst bei a und verengt es dann durch gelindes Ausziehen, nun bringt man den aus einem Stückchen Glasstab leicht herzustellenden Glastropfen b hinein und biegt das Rohr dann in geeigneter Weise um.

Einen einfachen Apparat zur Bestimmung des Harnstoffes nach der bekannten Methode mit unterbromigsaurem Natron hat Richard Apjohn**) angegeben. Des Verfassers neuer Apparat unterscheidet sich in nichts von dem von G. Rumpf in dieser Zeischrift **6**, 398 beschriebenen vereinfachten Apparat zur gasvolumetrischen Analyse.

*) Poggendorff's Annalen d. Phys. u. Chem. **153**, 624.

) Chem. News **31, 36.

Ein Instrument zum Messen der Beobachtungsröhren der Polarisationsapparate hat Dr. Weiler*) angegeben. Nach den Mittheilungen des Verfassers gestattet dasselbe die Messung bis auf $^1/_{500}$ Millimeter mit mathematischer Genauigkeit.

Die Construction ist aus den Fig. 4, 5 u. 6 auf Taf. I. ersichtlich. Auf dem messingenen Fusse A, dessen obere Fläche vollkommen eben geschliffen ist, steht seitlich die Säule D. Die Mikrometerschraube F, welche durch den Mittelpunkt der Scheibe M geht, ist in der oben an der Säule befindlichen horizontalen Leiste E mittelst des Knopfes d drehbar. Die Scheibe M (Fig. 5) ist in 100 Theile getheilt, so dass ein Schraubenumgang 100 Theilen der Kreistheilung entspricht. Das Instrument ist mittelst eines genauen in Millimeter getheilten Lineales in der Art regulirt, dass bei einer Länge von 200 resp. 100 Millimetern der Nullpunkt des Kreises genau mit dem Nullpunkte des in Zehntel-Millimeter getheilten, oben an der Säule befindlichen Index g zusammenfällt.

Will man eine Röhre von 200 Millimeter Länge messen, so legt man auf das Fussgestell A eine ebene Glasplatte t t′ von bestimmter Stärke, stellt darauf die Röhre und bedeckt dieselbe mit einer platinirten Metallplatte s s′ von gleichfalls bestimmter Stärke. Letztere steht durch ein seitlich an ihr angebrachtes Oehr mit dem einen Pole eines kleinen galvanischen Elementes H in Verbindung, mit dessen anderem Pole unter Einschaltung eines Galvanometers K ebenfalls eine Verbindung hergestellt wird. Bei der leisesten Berührung der Spitze der Mikrometerschraube mit der Deckplatte erfolgt selbstverständlich ein bedeutender Ausschlag der astatischen Nadel in K.

Soll die Länge einer Röhre von 100 Millimeter bestimmt werden, so wird auf den in der Mitte der Säule befindlichen zweiarmigen Halter B B die Glasplatte t t′ gelegt, die zu messende Röhre auf letztere gestellt und nach dem Auflegen der platinirten Deckplatte genau so verfahren wie oben angegeben.

Es ist nicht gerade nothwendig, sich bei diesem Instrumente eines galvanischen Elementes mit Multiplicator zu bedienen; es wurde jedoch diese Vorrichtung gewählt, weil man bei Anwendung einer Glasplatte s s′ wegen der Elasticität des Glases die Mikrometerschraube immerhin etwas stärker oder schwächer drehen kann, wenn man mit dem Auge den Be-

*) Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen 1874 p. 194 und Dingler's pol. Journ. **214**, 450.

rührungspunkt erkennen will; dasselbe ist auch bei einer Deckplatte von Metall der Fall. *)

Monochromatische Natriumflamme. Laurent**) gibt ein einfaches Mittel an, um das von einer Sodaflamme ausgehende Licht für Zwecke der Saccharometrie und ähnliche Fälle vollkommen monochromatisch zu machen. Dasselbe besteht darin, zwischen die Flamme und den Polarisator ein dünnes Plättchen von Kaliumbichromat einzuschalten, welches die Eigenschaft besitzt, die in der Sodaflamme enthaltenen violetten, blauen und grünen Strahlen zu absorbiren, welche die Genauigkeit in der Bestimmung der Gleichheit der Nuancen beeinträchtigen.

Ueber den Stickstoffgehalt des käuflichen Kalis, Natrons und Natronkalkes. Dass die genannten Präparate, wie sie im Handel vorkommen, häufig Stickstoff enthalten, ist bekannt; bezüglich des Natronkalkes hat unlängst namentlich U. Kreusler***) wieder auf diesen Uebelstand aufmerksam gemacht. Neuerdings machte nun P. Wagner†), als er sich für Salpetersäurebestimmung geeignetes Kali und Natron beschaffen wollte, die unangenehme Erfahrung, dass die im Handel vorkommenden Präparate grossentheils einen ziemlich erheblichen Stickstoffgehalt aufweisen. Der Verfasser wurde hierdurch veranlasst in einer Reihe von verschiedenen Natronkalk-, Kali- und Natronsorten des Handels den Stickstoffgehalt zu bestimmen. Es geschah dies durch Behandlung mit Zink- und Eisenpulver, Destillation unter Zusatz von Alkohol, Auffangen in Salzsäure und Zersetzung des Abdampfungsrückstandes im Azotometer. Bezüglich der bei den einzelnen Proben erhaltenen Zahlen verweisen wir auf die Originalmittheilung und bemerken nur, dass im Natronkalk bis zu 3,9 Milligramm, im Aetzkali bis zu 372,2 Milligramm und im Aetznatron bis zu 28,4 Milligramm in 100 Grm. Substanz gefunden wurden.

Zur Aufbewahrung der Flusssäure. George Foord††) empfiehlt die bekannten zur Aufbewahrung der Flusssäure dienenden Guttapercha-

*) Das ganze Instrument, sammt Element und Galvanometer, kann von J. & H. Schebek in Prag bezogen werden.

) Journ. de Pharm. et de Chim. [4 ser.] **20, 32 und Archiv d. Pharm. **8**, 62 (1875).

***) Diese Zeitschrift **12**, 354.

†) Bericht über Arbeiten der landw. Versuchs- und Auskunfts-Station zu Darmstadt 1874 p. 109; vom Verfasser eingesandt.

††) Chem. News **30**, 191.

flaschen mit einem eigenthümlich construirten Aufsatze zu versehen, welcher es ermöglichen soll, die Flusssäure je nach Belieben tropfenweise oder in dünnem Strahl auszugiessen ohne dass dieselbe mit der Haut des Operirenden in Berührung kommen kann. Der Aufsätz wird aus Platin und Guttapercha angefertigt; bezüglich der Einzelheiten seiner Construction verweisen wir auf die Originalabhandlung.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Spectra der Elemente der Stickstoffgruppe und des Zinns*) hat A. Ditte**) vergleichende Studien angestellt. Zur Beobachtung des Stickstoffspectrums liess er den Inductionsfunken durch das reine Gas unter Atmosphärendruck schlagen, während er behufs Untersüchung der Spectra von Phosphor, Arsen, Antimon und Zinn denselben Funken durch die Chlorverbindungen der genannten Elemente schlagen liess und die gemeinsamen dem Chlor angehörenden Linien eliminirte. Die Vergleichung der verschiedenen Spectra ergab Folgendes:

1. Die Spectra dehnen sich mehr und mehr aus, wenn man vom Stickstoff zum Zinn übergeht, sie fangen bei sehr benachbarten Punkten im Orange an, aber die brechbarsten Strahlen (Theilstrich 116 für Stickstoff, etwa 127 für Phosphor und Arsen und etwa 138 für Antimon und Zinn***) erstrecken sich mehr und mehr nach der Seite des Violett, jemehr sich das Element in seinen Eigenschaften den Metallen nähert.

2. Jedes der Spectra hat drei Maxima der Lichtintensität, bewirkt durch sehr glänzende, von einander durch dunkle oder sehr lichtschwache Zwischenräume getrennte Strahlen.

3. Diese drei Maxima rücken vom Stickstoff bis zum Zinn immer weiter nach dem Violett vor. Das am wenigsten brechbare bewegt sich

---

*) Der Verfasser zählt das Zinn mit zur Stickstoffgruppe ohne jedoch seine Gründe dafür mitzutheilen.

) Compt. rend. **73, 738.

***) Bezüglich der genaueren Beschreibung der einzelnen Spectra verweisen wir auf die Originalabhandlung. Die Theilstriche sind die einer Steinheil'schen Mikrometerscala vergl. diese Zeitschrift **13**, 446.

auch am wenigsten, vom Theilstrich 27 im Orange für den Stickstoff nach 35—37 im Gelb für das Zinn; das am stärksten brechbare dagegen rückt stark vor, vom Theilstrich 76—78 im Indigo für den Stickstoff nach 113—115 ziemlich weit im Ultraviolett für das Zinn; das der Brechbarkeit nach in der Mitte stehende Lichtmaximum zeigt auch ein mittleres Vorrücken von den Theilstrichen 56—58 im Blau für den Stickstoff auf 80—84 an der äussersten Grenze des Violett für Zinn.

Die Spectra der Elemente der Chlorgruppe hat A. Ditte*) ebenfalls vergleichend untersucht. Zur Herstellung der Spectra liess der Verfasser den Inductionsfunken durch die Dämpfe von Arsenbromür, Chlorjod und Chlorbrom schlagen und eliminirte die dem Arsen und Chlor zukommenden Strahlen. Das Spectrum der Chlors hatte sich bereits aus den früheren Untersuchungen des Verfassers mit Chlorverbindungen**) ergeben. Das Spectrum des Fluor's erhielt der Verfasser, indem er den Inductionsfunken durch Fluorsilicium schlagen liess und die Strahlen des Siliciums eliminirte. Da sich das Spectrum des Fluors von denen des Chlors, Jods und Broms unterscheidet, glaubt der Verfasser das Fluor von der Chlorgruppe abtrennen zu sollen. Die Vergleichung der Spectra von Chlor, Brom und Jod lieferte folgende Resultate:

1. Vom Chlor nach dem Jod hin dehnen sich die Spectra mehr und mehr nach dem Ultraviolett aus, aber weniger stark als bei den andern untersuchten Gruppen; nach der Seite des Roth's dagegen scheinen sie etwas abzunehmen.

2. Jedes Spectrum zeigt zwei Lichtmaxima. Dieselben sind begleitet von weniger starken aber noch glänzenden Streifen, welche die ziemlich wenig ausgedehnte helle Region des Spectrums begrenzen.

3. Beim Uebergang vom Chlor zum Jod nähern sich diese beiden Maxima einander, so dass sich der helle Theil des Spectrums verkleinert, (er erstreckt sich beim Chlor vom Theilstrich 42—60***), beim Brom von 61—75 und beim Jod von 92—105); ausserdem werden die hellen Linien, welche beim Chlor sehr scharf sind, beim Brom viel breiter und nehmen endlich beim Jod das Aussehen sehr breiter und verwischter Bänder an.

*) Compt. rend. 73, 738.

**) Vergl. diese Zeitschrift 13, 446 u. 14, 87.

***) Bezüglich der Bedeutung der Theilstriche vergl. diese Zeitschrift 13, 445 Anmerkung.

4. Beim Uebergange vom Chlor zum Jod rücken die drei Maxima nach dem Ultraviolett vor und nehmen den leuchtenden Theil des Spectrums mit sich. Während derselbe nämlich beim Chlor das ganze Grün umfasst, nimmt er beim Brom die zweite Hälfte des Blau und die erste des Indigo ein und beim Jod liegt er ganz im Ultraviolett.

Das auf oben erwähnte Art erhaltene Spectrum des Fluors endlich erstreckt sich vom Theilstrich 20—114 und enthält zwei sehr scharfe Maxima, von denen das eine durch eine im Orange zwischen C und D liegende Doppellinie bei 20, das andere durch eine sehr schöne grüne ganz nahe rechts von F bei 57 liegende Doppellinie charakterisirt ist. Alle anderen Linien oder Bänder sind sehr blass. Das Spectrum zeigt nicht mehr die für die Körper der Chlorgruppe charakteristische glänzende Region und ausserdem sind die Maxima sehr weit von einander entfernt.

Zur Nachweisung und Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes. Em. Schöne hat eine grössere Untersuchung über das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd ausgeführt und seine Resultate in einer vorläufigen jedoch ziemlich umfangreichen Abhandlung niedergelegt.*) Wir heben daraus als analytisch wichtig Folgendes hervor:

Zum qualitativen Nachweis des Wasserstoffhyperoxydes in den meteorischen Wassern macht Schöne im Allgemeinen Gebrauch von 4 Reagentien, die alle bereits bekannt sind, deren Empfindlichkeit er aber nach exacten Methoden neu festgestellt hat, nämlich von folgenden:

1. Jodkalium, Stärkewasser und Eisenvitriol (Schönbein).**) Vermittelst dieser Combination sind 0,05 Milligramm Wasserstoffhyperoxyd im Liter, also 1 Zwanzigmillionstel, noch mit Sicherheit zu erkennen. Die Erkennung von 0,04 Milligramm Wasserstoffhyperoxyd im Liter oder 1 Fünfundzwanzigmillionstel erfordert einige Uebung. Bei geringerem Gehalt ward keine erkennbare Reaction mehr erhalten.

2. Guajakharzlösung und Malzauszug (Schönbein).***) Grenze der Erkennung: 0,05 Milligramm Wasserstoffhyperoxyd im Liter

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 7, 1693.

**) Journ. f. prakt. Chem. 79, 66; 1859. Nach Schönbein ist mit diesem Reagens noch 1 Zweimillionstel zu erkennen. Diese Angabe beruht wohl nur auf ungefährer Schätzung.

***) Journ. f. prakt. Chem. 105, 219; 1868. Nach dieser Angabe ist noch 1 Zehnmillionstel Wasserstoffhyperoxyd zu entdecken, nach einer späteren, erst nach Schönbein's Tode gedruckten, aber nur 1 Zweimillionstel.

oder 1 Zwanzigmillionstel. Dies Reagens ist also um eine Kleinigkeit weniger empfindlich als das vorige.

Diese beide Reagentien sind zugleich empfindlich und charakteristisch für das Wasserstoffhyperoxyd. Es ist kein anderer Körper bekannt, welcher die Reactionen des Hyperoxydes mit ihnen gäbe.

Die folgenden beiden übertreffen an Empfindlichkeit die beiden genannten, stehen ihnen jedoch in sofern nach, als auch andere Substanzen, die in den meteorischen Wassern vorkommen könnten, dieselbe Reaction geben, die man mit Wassertoffhyperoxyd erhält.

3. Eisenchlorid und Ferridcyankalium (Schönbein)*). Dieses Reagens ist beweisend für die Abwesenheit von Ozon, gibt indess, wovon sich Verfasser durch den Versuch überzeugt hat, mit neutralem salpetrigsaurem Ammon dieselbe Reaction wie Wasserstoffhyperoxyd. Von letzterem ist mit ihm noch ein Fünfzigmillionstel sicher zu erkennen.

4. Alkalische Lösung von Bleioxyd, Bleiessig, Jodkalium, Stärke und Essigsäure (Struve)**). Durch dieses Reagens kann Wasserstoffhyperoxyd jedoch nicht von Ozon unterschieden werden.

Während die drei zuerst genannten Reagentien die Frage über die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd (und die Abwesenheit von Ozon) binnen wenigen Minuten entscheiden, nimmt die Reaction Struve's mehrere Stunden in Anspruch. Aus diesem Grunde wendet sie der Verfasser nur hin und wieder an. Die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd betrachtet er in der Regel für bewiesen, wenn 1 und 2 (oder wenigstens 1) eine Reaction geben. Die Reagentien 3 und 4, beide zusammengenommen, liefern gleichfalls den Beweis.

Für die quantitative Bestimmung der höchst geringen Mengen von Wasserstoffhyperoxyd in den atmosphärischen Niederschlägen reichen die meisten der bisher vorgeschlagenen Methoden aus Mangel an Schärfe nicht aus. Der Anwendung der einzigen, welche noch hinreichend genaue Bestimmungen zulassen würde, nämlich der maassanalytischen Bestimmung mit übermangansaurem Kali, steht die mögliche Gegenwart von Substanzen im Regen etc. (organische Substanzen, Nitrite u. a.) entgegen, die gleichfalls reducirend auf die Chamäleonlösung einwirken.

Die quantitative Methode, deren sich der Verfasser bedient, ist eine colorimetrische. Sie beruht auf der langsamen Ausscheidung

*) Journ. f. prakt. Chem. 79, 67; 1859.

**) Diese Zeitschrift 8, 319.

von Jod aus neutralem Jodkalium durch gleichfalls neutrales Wasserstoffhyperoxyd *).

Nachdem durch die obengenannten Reagentien die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd ausser Zweifel gestellt ist, können die atmosphärischen Wasser keine aus Jodkalium Jod ausscheidenden Substanzen, wie Ozon, Chlor, freie salpetrige Säure etc. enthalten, da dieselben nicht neben jenem bestehen können.

Man bereitet durch geeignetes Verdünnen einer neutralen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, deren Gehalt durch Titriren mit Chamäleonlösung genau festgestellt ist, Flüssigkeiten, die im Liter 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 bis 1,0 Milligramm HO_2 enthalten **), bringt von jeder derselben 25 CC. in ein Stöpselglas, versetzt sie mit 0,5 CC. einer fünfprocentigen Jodkaliumlösung und eben so viel eines sehr verdünnten Stärkewassers und lässt 6 Stunden stehen. Nach dieser Zeit ist die Ausscheidung des Jods beendet und man erhält so eine aus 10 Nummern bestehende Scala von violettblau gefärbten Flüssigkeitent deren Farbenintensitäten annähernd denjenigen der bekannten Schönbein'schen Ozonscala entsprechen. Der Sicherheit halber wird diese Scala alle 14 Tage neu bereitet.

Wenn man genau dieselben Mengen Regen, Thau u. s. w. mit denselben Mengen Jodkaliumlösung und Stärkewasser versetzt und zwar in Flaschen von derselben Grösse und Form, so hat man, indem man nach 5—6 Stunden die gefärbte Flüssigkeit mit den einzelnen Nummern der

*) Eine ausführliche Begründung seiner Methode hat der Verfasser nicht gegeben. Die in der Literatur sich vorfindenden, höchst widersprechenden Angaben über das gegenseitige Verhalten von Jodkalium und Wasserstoffhyperoxyd veranlassten den Verfasser dasselbe einer sehr sorgfältigen, ausführlichen, quantitativen Untersuchung zu unterwerfen, deren Resultate er demnächst veröffentlichen will. Vorläufig hat er sich darauf beschränkt anzugeben, dass die verdünntesten Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd (bis 0,08 Milligramm HO_2 im Liter) noch eine durch Stärkemehl sicher constatirbare Menge Jod ausscheiden- ohne dass eine Säure oder eine sogenannte „erregende" Substanz zu interveniren brauchte. Die Ausscheidung des Jods durch verdünnte HO_2-Lösung findet aber nicht momentan, sondern langsam statt; völlig vollendet pflegt sie erst nach 5—6 Stunden zu sein. Hierdurch unterscheidet sich das Hyperoxyd von Ozon, Chlor, salpetriger Säure u. a., die das Jod augenblicklich, oder wenigstens in sehr kurzer Zeit, in Freiheit setzen.

**) Zur Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in Flüssigkeiten, die mehr als 1 Millionstel und weniger als 8 Hundertmillionstel enthalten, ist die Methode nicht mehr anwendbar.

Scala vergleicht, die Möglichkeit Zehntel von Milligrammen HO_2 im Liter noch genau, Hundertstel ungefähr zu schätzen.

Diese Methode ist zwar, auf die atmosphärischen Wasser angewandt auch nicht ganz frei von Fehlerquellen und der Verfasser beansprucht keineswegs, dass man die mit ihr erhaltenen Werthe als absolut richtig betrachten soll. Aus Mangel einer besseren wird man sich vor der Hand mit ihr begnügen müssen.*)

Ueber einige Reactionen des Cäsiums und Rubidiums hat Richard Godeffroy**) Mittheilungen gemacht.

In dieser Zeitschrift, **13**, 170 ist über eine Abhandlung desselben Verfassers berichtet, in welcher er das Antimonchlorür als Reagens auf Cäsiumsalze empfiehlt. Er berichtigt zunächst die damals für das Antimoncäsiumchlorür gegebene Formel; er hat jetzt grössere Mengen dieser Verbindung dargestellt und durch wiederholtes Reinigen und Umkrystallisiren grosse tafelförmige Krystalle erhalten, deren Analyse zu der Formel $Sb\,Cl_3, 6\,Cs\,Cl$ führte (früher angegebene Formel $Sb\,Cl_3, Cs\,Cl$).

Die neueren Untersuchungen des Verfassers haben gezeigt, dass ebenso wie das Antimonchlorür auch die Chlorverbindungen einer grossen Zahl von Metallen mit Chlorcäsium krystallinische Niederschläge geben, welche alle in concentrirter Salzsäure schwer löslich sind; so erhielt Godeffroy ein

Eisencäsiumchlorid	von	der	Formel	$Fe_2\,Cl_3, 3\,Cs\,Cl$
Wismuthcäsiumchlorid	«	«	«	$Bi\,Cl_3, 6\,Cs\,Cl$
Zinkcäsiumchlorür	«	«	«	$Zn\,Cl, Cs\,Cl$
Cadmiumcäsiumchlorür	«	«	«	$Cd\,Cl, Cs\,Cl$
Quecksilbercäsiumchlorid	«	«	«	$Hg\,Cl, Cs\,Cl$
Kupfercäsiumchlorid	«	«	«	$Cu\,Cl, Cs\,Cl$

*) Uebrigens müssen unter Umständen alle, selbst die genauesten Methoden versagen; z. B. wenn der Regen aus der Luft viel Staub und organische Materien niederreisst, so wird er im Augenblicke der Untersuchung weniger Hyperoxyd enthalten, als während er noch in der Luft niederfiel. Bei einem längeren Regen werden die nach einander fallenden Antheile, wegen der Zersetzbarkeit des Wasserstoffhyperoxydes an sich, in dem Maasse an letzterem verlieren, als das Sammeln andauert, so dass man im Augenblicke der Untersuchung nicht mehr die ursprüngliche Menge hat.

) Zeitschr. d. österr. Apotheker-Vereins **13, 21 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **8**, 9.

. Mangancäsiumchlorür von der Formel Mn Cl, Cs Cl
Nickelcäsiumchlorür « « « Ni Cl, Cs Cl.

Alle diese Niederschläge entstehen nur dann, wenn man die Chlorverbindungen der entsprechenden Metalle in concentrirter Salzsäure löst und die Lösung mit einer Lösung von Chlorcäsium in concentrirter Salzsäure versetzt. In verdünnter Salzsäure und in Wasser sind diese Doppelsalze ausserordentlich leicht löslich, krystallisiren aber beim Eindampfen der Lösung wieder aus.

Auf Veranlassung des Verfassers hat F. J. Zwick auch das Verhalten der übrigen Alkalimetalle und des Ammons in dieser Richtung untersucht, indem er gleich concentrirte Lösungen von Chlorcäsium, Chlorrubidium, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium und Chlorammonium in concentrirter Salzsäure mit den gleich concentrirten Lösungen der Chlorverbindungen verschiedener Metalle in concentrirter Salzsäure versetzte. Es wurden dabei folgende Resultate erhalten:

1) Antimonchlorür, Wismuthchlorid, Chlorzink, Chlorcadmium und Quecksilberchlorid geben nur mit Chlorcäsium weisse Niederschläge, mit den übrigen gar keine.

2) Kupferchlorid gibt mit Chlorcäsium und Chlorrubidium rothe, mit den übrigen keine Niederschläge.

3) Manganchlorür gibt mit Chlorcäsium und Chlorrubidium blassrothe, mit Chlorammonium einen rosafarbigen, mit den übrigen keine Niederschläge.

4) Nickelchlorür gibt mit Chlorcäsium einen gelben Niederschlag, mit Chlorrubidium nur eine Trübung, mit den übrigen keine Niederschläge.

Alle die genannten Reagentien lassen sich übrigens nicht zu einer vollständigen Trennung des Cäsiums von den übrigen Alkalimetallen und vom Ammon benutzen, da sie eben nur in stark sauren Lösungen entstehen und schon bei ganz geringer Verdünnung oder beim längeren Auswaschen (wie es die quantitative Analyse oder die Trennung erfordert) wieder verschwinden.

Durch Eindampfen der gemischten Lösungen von Chlorrubidium und den genannten Chlormetallen lassen sich schön krystallisirende Rubidiumdoppelsalze darstellen, welche denen des Cäsiums vollkommen analog zusammengetetzt sind.

Zur Bestimmung des Ammons. A. Esilman*) macht darauf aufmerksam, dass bei der bekannten Methode zur Bestimmung des Ammons, welche auf Austreibung desselben durch Kalilauge, Natronlauge, Kalkmilch oder gebrannte Magnesia beruht, zu hohe Resultate erhalten werden, wenn neben dem Ammon Rhodanverbindungen zugegen sind (wie dies namentlich bei Gaswasser und daraus dargestelltem rohem schwefelsaurem Ammon der Fall ist) und man mit Kali- oder Natronlauge destillirt.

Durch eine Reihe von Versuchen hat er nachgewiesen, dass bei Anwendung von gebrannter Magnesia dieser Fehler vermieden wird. Es dient dies zur Bestätigung der früher über diese Methode gemachten Beobachtungen, in Folge deren man schon seit längerer Zeit die Destillation mit Magnesia stets anwendet, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen vorhanden sind, welche beim Kochen mit Alkalien oder Kalk Ammoniak liefern können. Dem Verfasser scheinen diese Beobachtungen nicht bekannt geworden zu sein. Auch die bereits früher beobachtete Thatsache, dass Kork oder Kautschuk im Stande sind Ammoniak zurückzuhalten, welche es räthlich erscheinen lässt den Apparat so zu construiren, dass das ammoniakalische Destillat nicht in Berührung mit diesen Substanzen kommt**), ist ihm neu, er hat sie ebenfalls bestätigt.

Ueber die chemische Wirkung des Sonnenlichtes auf Silberhaloidsalze hat Hermann W. Vogel***) sorgfältige Studien gemacht. Bezüglich der Einzelheiten müssen wir auf die sehr ausführliche Originalabhandlung verweisen und theilen hier nur kurz die Resultate mit, zu welchen der Verfasser bei seinen Untersuchungen gelangt ist:

1) Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber sind nicht blos für die stark brechbaren, sondern auch für die schwach brechbaren Strahlen des Sonnenspectrums empfindlich, für die letzteren jedoch in erheblich geringerem Grade.

2) Die Empfindlichkeit der Silberhaloidsalze für verschiedene Spectralfarben hängt nicht allein ab von ihrer optischen Absorptionsfähigkeit

*) Chem. News **31**, 15.

) Vergl. R. Fresenius Anleitung zur quantitat. chem. Analyse **6. Aufl. p. **224.**

***) Poggendorff's Annal. d. Phys. u. Chem. **153**, 218.

für die betreffenden Strahlen, sondern auch von der optischen Absorptionsfähigkeit beigemischter Körper.

3) Farbige Körper, die den photographischen Reductionsprocess befördern und gewisse Spectralfarben absorbiren, steigern, in geeigneter Weise angewendet, die Empfindlichkeit des Silbersalzes für die absorbirten Strahlen in erheblichem Grade. Dadurch ist man im Stande, die Empfindlichkeit der Silbersalze für rothe, gelbe und grüne Strahlen sehr bedeutend zu erhöhen.

4) Mischungen verschiedener Farbstoffe wirken wie ihre Einzelbestandtheile zusammengenommen.

5) Auch gewisse farblose Körper (z. B. salpetersaures Silberoxyd, Morphin), welche den photographischen Reductionsprocess befördern, modificiren die Farbenempfindlichkeit der Silbersalze in sehr merklicher Weise.

6) Die photographische Wirkung absorbirender Stoffe steht in einer gewissen Beziehung zur anomalen Dispersion, indem gleichzeitig mit der Erhöhung oder Verminderung des Brechungsindexes die Empfindlichkeit steigt oder sinkt.

Völlig indifferente Körper, die den Brechungsindex beeinflussen, z. B. Collodium, verrücken daher mit dem Absorptionsstreif auch den Ort der stärksten photographischen Wirkung.

7) Das von Farbenpigmenten reflectirte Licht zeigt eine von den Spectralfarben erheblich verschiedene Wirkung, die nicht allein veranlasst ist durch optische Zusammensetzung der Pigmentfarben, sondern auch durch ihre bedeutend geringere Helligkeit.

Deshalb üben rothe und gelbe Pigmentfarben auf photopraphische Platten, die für spectrisches Grün, Gelb und Roth kräftig empfindlich sind, nur eine schwache Wirkung aus.

Zum Nachweis des Arsens empfehlen Mayençon und Bergeret*) eine Methode, welche sich auf die schon von H. Rose beobachtete Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid gründet. Nach Rose vollzieht sich die Reaction im Sinne folgender Gleichung:

$$6\,HgCl + AsH_3 = 3\,Hg_2Cl + As + 3\,HCl.$$

Setzt man ein mit Sublimatlösung befeuchtetes Stückchen Filtrirpapier der Einwirkung von Arsenwasserstoffgas aus, so nimmt es erst

*) Compt. rend. 79, 118.

eine citronengelbe Farbe an, welche nach und nach in's Blassbraungelbe übergeht. Antimonwasserstoff bringt unter denselben Umständen eine graubraune Färbung hervor.

Die Art der Anwendung des von den Verfassern empfohlenen Reagenspapieres ist die gleiche wie die des zu demselben Zwecke schon lange verwendeten Silbernitratpapieres.

Bezüglich der Empfindlichkeit geben die Verfasser an, dass sich mittelst ihrer Methode noch $^1/_{100000}$ Arsen nachweisen lasse.

H. Hager§) macht darauf aufmerksam, dass, wie er sich durch besondere Versuche überzeugt habe, Phosphorwasserstoff sowie kleine Mengen von Schwefelwasserstoff das Quecksilberchloridpapier ebenfalls gelb färben, wenn auch weniger intensiv und dass daher die Anreihung des Quecksilberchlorids an die für die Wasserstoffverbindungen von Arsen, Antimon, Phosphor und Schwefel bereits gebräuchlichen Reagentien — Silbernitrat, Bleiacetat, Kupfersulfat — ohne besonderen Werth sei.

Zur Bestimmung des Arsens. Anstatt die arsensaure Ammonmagnesia bei 100—110° C. zu trocknen und zu wägen kann man dieselbe auch glühen und die zurückbleibende 2 Mg O, As O_5 wägen Es wurde dies zuerst von Levol*) vorgeschlagen und von Wittstein,**) H. Rose***) und O. Puller†) später bestätigt.

C. Rammelsberg††) hat dasselbe Verfahren neuerdings empfohlen. Daraufhin gibt G. C. Wittstein†††) in einer kleinen Abhandlung einen historischen Ueberblick über die Entwicklung dieser Methode und weist dabei auf seine früheren Untersuchungen hin; die sehr sorgfältig ausgeführten und eingehenden Untersuchungen Puller's scheinen ihm wie Rammelsberg nicht bekannt geworden zu sein. Genaue Angaben über diese Bestimmung finden sich übrigens auch in R. Fresenius Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 6. Aufl. p. 369.

§) Pharm. Centralhalle 15, 329.
*) Annal. de chim. et de phys. [3 Ser.] 17, 501 (1846).
**) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharmacie 7, 359 (1858).
***) Diese Zeitschrift 1, 417.
†) Diese Zeitschrift 10, 52 ff.
††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 7, 544.
†††) Zeitschr. d. österr. Apotheker-Vereins 13, 2.

Ueber Arsenmolybdänsäure hat Hermann Seyberth*) Mittheilungen gemacht. Wenn man eine Lösung von Molybdänsäure und Arsensäure bei Gegenwart von Ammonsalz längere Zeit zum Sieden erhitzt, so setzt sich nach einiger Zeit ein Niederschlag ab, der aus kleinen Krystallen besteht. Bei der Analyse dieses genügend gereinigten Niederschlages erhielt der Verfasser Zahlen, welche zu der Formel $As Mo_7 O_{29} H_3 (NH_3) + 4HO$ führten. Die in heissem Wasser lösliche Verbindung liefert mit überschüssigem Silbernitrat einen hellgelben, mit Baryumsalzlösungen und Bleisalzlösungen weisse Niederschläge, deren Formeln nach den Analysen des Verfassers folgende sind:

$$As Mo_7 O_{29} Ba_3 \text{ und } As Mo_7 O_{29} Ag_3.$$

Die freie Säure hat Seyberth auf zwei Wegen erhalten, sowohl durch directes Zusammenbringen von Arsensäure und Molybdänsäure als auch aus dem Ammonsalz mit Königswasser. Die Formel der ersten Säure ist nach des Verfassers Analyse $As Mo_7 O_{29} H_3 + 11 HO$. Bei der aus dem Ammonsalz dargestellten Säure hat bis jetzt nur constatirt werden können, dass das Verhältniss von As zu Mo ebenfalls 2 : 7 ist. Bezüglich früherer Untersuchungen über die Arsenikmolybdänsäure resp. arsenikmolybdänsaures Ammon vergl. Seligsohn Journ. f. pract. Chem. **67**, 481 und R. Fresenius' Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 6 Aufl. p. 199.

Zur Bestimmung des Jods in Phosphoriten erhitzt Thiercelin**) eine grössere Menge der Substanz, etwa 100 Grm., mit einer gleichen Quantität Schwefelsäure***) und Wasser in einer circa 500 CC. fassenden Retorte und leitet die Dämpfe in Kalilauge. Es wird so lange gekocht bis alles Jod in die Kalilauge übergeführt ist, was nach halbstündigem Sieden sicher erreicht ist. Das in der Kalilauge aufgefangene Jod wird nach einer der bekannten Methoden bestimmt.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **7**, 391.

) Bulletin de la Société chimique de Paris **22, 435.

***) Eine Angabe über die Concentration enthält das Original nicht, wahrscheinlich ist englische Schwefelsäure gemeint. H. F.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Bestimmung des atmosphärischen Staubes. G. Tissandier*) hat Untersuchungen angestellt um die Quantität der in einem bestimmten Volumen Luft enthaltenen festen Materien und deren chemische Zusammensetzung zu ermitteln. Der dazu verwendete Apparat war ein mit Wasser gefüllter Aspirator, welcher die äussere Luft — Blase für Blase — durch einen mit chemisch reinem Wasser gefüllten Liebig-schen Kaliapparat und durch eine U-förmige einen Pfropf Schiessbaumwolle enthaltende Röhre zog.

Ein derartiger Versuch wurde z. B. drei Tage fortgesetzt**), nach Ablauf dieser Frist hatte 1 Cubikmeter Luft die Apparate durchstrichen. Das Wasser der Kugelröhre wurde in einer bis auf 0,5 Milligrm. tarirten Platinschale bei 100° eingetrocknet; der Rückstand wog 0,0060 Grm. Die Schiessbaumwolle hinterliess beim Auflösen in Aether keine Spur eines Rückstandes.

Bei wiederholten Versuchen fand der Verfasser von 6 bis zu 23 Milligramm Staub in 1 Cubikmeter Luft.

Die chemische Zusammensetzung wurde sowohl aus dem durch den Aspirator als auch aus dem durch freiwilligen Absatz gesammelten Staube ermittelt. Es wurden erhalten:

Organische Materien, mit Flamme verbrennend .	25—34 %
Mineralische Materie (Asche)	75—66 %
	100 100.

Die mit einigen Milligrammen ausgeführten Reactionen gestatteten keine quantitativen Bestimmungen. Der in Wasser lösliche Theil der Asche enthielt Chlor, Schwefelsäure und Spuren von Salpetersäure (?). In dem in Salzsäure löslichen Theile fand sich Eisen, Kalk und Kieselsäure.

Von einer Probe Staub, welche in beträchtlicher Höhe von einem der Thürme der Kirche Notre-Dame zu Paris entnommen war, theilt

*) Compt. rend. 78, 821.

**) Am Tage vor Beginn des Versuches hatte es etwas geregnet und die Luft enthielt wenig feste Bestandtheile.

der Verfasser auch eine quantitative Analyse mit, bezüglich deren wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Zur Prüfung des französischen Rothweines auf die Echtheit seiner Farbe. Nach Eugen Dietrich*) zeichnet sich der französiche Rothwein schon äusserlich durch ein Roth aus, welches in dünnen Schichten bräunlich erscheint. Bei fünfzigfacher Verdünnung mit Wasser tritt die Farbe wenig hervor, während gefärbte Weine auch in dieser Verdünnung noch ziemlich intensiv blauroth erscheinen. Was das Verhalten zu Reagentien betrifft, so hat der Verfasser echten Wein und gefärbten Wein zwanzigfach mit Wasser verdünnt und dann die Einwirkung von essigsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und Barytwasser auf beide studirt. Er gelangte zu folgenden Resultaten:

Reagentien.	Echter Wein.	Gefärbter Wein.**)
Essigsaures Bleioxyd Lösung v. 1 : 10.	Farbe verschwindet, Flüssigkeit schmutzig trübe. Beim Erwärmen kleine, silbergraue Flocken mit Stich in's Röthliche.	Käsige grosse Flocken von dunkelveilchenblauer Farbe; beim Erwärmen noch mehr hervortretend.
Schwefelsaures Kupferoxyd Lösung v. 1 : 10.	Farbe verschwindet fast gänzlich; ohne Trübung.	Veilchenblau; schwache Trübung.
Barytwasser Lösung v. 1 : 10.	Verliert die Farbe nahezu vollständig; schwache Trübung.	Veilchenblau bis blaugrün bei Trübung.

Um schnell und bequem prüfen zu können empfiehlt der Verfasser Filtrirpapier mit den genannten Reagentien zu tränken und dann zu trocknen. Echte Weine lassen nach seinen Angaben das Papier farblos, während die gefärbten einen violetten bis blauen Fleck machen sollen.

Zur Bestimmung der Korndichtigkeit des prismatischen Schiesspulvers hat Bothe neuerdings eine einfache Methode angegeben***).

*) Archiv d. Pharm. [3 R.] 5, 463.

**) Im Original findet sich unbegreiflicher Weise keine Angabe darüber womit der Wein gefärbt war. H. F.

***) Dieselbe ist mitgetheilt in Bolley's Handbuch der chemischen Technologie, Bd. 6, Gruppe 3, Abthl. 1, das Schiesspulver, dessen Geschichte, Fabrikation, Eigenschaften und Proben von Dr. J. Upmann p. 137.

Dieselbe gründet sich auf die Anwendung des in Fig. 3 dargestellten Apparates. Er besteht aus einem Gestelle, einem dickwandigen Glase und einem Wagschalengerüste. Der Ring des Gestelles ist derart construirt, dass das Glas ohne durchzufallen in denselben gesetzt werden kann. Das Glas, welches oben abgeschliffen ist, besitzt ziemlich dicke Wände, um den Druck des Quecksilbers, welches bei Ausführung der Methode in das Glas hineingegossen wird, bequem aushalten zu können. Das Wagschalengerüst ist aus Stahl angefertigt. Die drei Säulen desselben sind oben durch ein dreiarmiges horizontal liegendes Verbindungsstück mit einander verbunden, an welchem sich in der Mitte eine verstellbare Stahlnadel befindet. An den drei Armen ist ebenfalls und zwar in der Nähe der verstellbaren Nadel je eine fest geschraubte Stahlnadel angebracht. Die Stellung dieser vier Nadeln ist eine derartige, dass die Spitzen der drei an den Armen des Verbindungsstückes befindlichen, also der äusseren Nadeln in ein und derselben Ebene liegen, während die Spitze der mittleren, verstellbaren Nadel 2 Millimeter höher steht. Um diesen Punkt genau zu treffen verfährt man am einfachsten in der Weise, das man auf den Ring des Gestelles eine Glasplatte legt, die so breit ist, dass die drei äusseren Nadeln auf derselben aufliegen können. Auf diese Glasplatte setzt man sodann das Wagschalengerüst, schraubt die mittlere Nadel in die Höhe und legt nun auf die Mitte der Glasplatte eine kleinere, welche genau 2 Millimeter dick ist. Man schraubt nun die mittlere Nadel so lange herunter, bis sie die kleinere Glasplatte gerade berührt. Ist dies erfolgt, so ist das Wagschalengerüst zum Gebrauche fertig.

Fig. 3.



Bei Ausführung der Bestimmung wird der Apparat auf einen horizontal und feststehenden Tisch gesetzt und das Glas mit Quecksilber gefüllt, wie aus Fig. 3 ersichtlich. Das Quecksilber muss staubfrei und soll chemisch rein sein. Ist letzteres nicht der Fall, so muss das Queck-

silber zuerst auf sein specifisches Gewicht untersucht werden. Zur Ermittelung des specifischen Gewichtes des Quecksilbers ist dem Apparate eine Stahlkapsel von 217 Grm. Gewicht beigegeben, deren specifisches Gewicht bei 13,75° C. 7,6552 beträgt. Nachdem man die Temperatur im Wägungsraume beobachtet hat, wird auf das Quecksilber die Stahlkapsel gelegt und sodann das gewogene Wagschalengerüst aufgesetzt. Man belastet nun die Wagschale mit Gewichten, bis die Stahlkapsel so weit unter das Quecksilber gedrückt ist, dass die mittlere Nadel gerade den Quecksilberrand berührt. Bezeichnet man das Gewicht der Stahlkapsel mit S und deren specifisches Gewicht mit p, das Gewicht des Wagschalengerüstes mit W, die aufgelegten Gewichte mit G und das Gewicht der verdrängten Quecksilbermenge mit Q, so ist:

$$Q = G + W + S,$$

das Volumen der Stahlkapsel V:

$$V = \frac{S}{p}$$

und sonach das specifische Gewicht des Quecksilbers P:

$$P = \frac{Q}{V} = \frac{(G + W + S)\,p}{S}.$$

Hat man das specifische Gewicht des Quecksilbers ermittelt, so wird das prismatische Pulverkorn, nachdem man dasselbe von dem ihm etwa anhaftenden Pulverstaube mittelst eines Pinsels befreit hat, auf einer gut ziehenden Wage gewogen und sodann auf das Quecksilber gelegt. Man setzt nun das Wagschalengerüst in der Art auf, dass die drei Wagschalensäulen weder die Glaswände noch den Ring des Gestelles berühren und trägt dafür Sorge, dass das Pulverkorn sich nicht an den inneren Wänden des Glases reibt. Man belastet darauf die Wagschale mit so vielen Gewichten, dass alle vier Nadeln in das Quecksilber tauchen und nimmt sodann so viel Gewichte von der Wagschale wieder herunter, bis die mittlere Nadel mit ihrer Spitze gerade die Oberfläche des Quecksilbers berührt. Dass das dreiarmige Verbindungsstück horizontal stehen muss versteht sich von selbst. Man kann diese Lage sehr leicht durch Rücken der Gewichte auf der Wagschale herbeiführen. Ist schwimmendes Gleichgewicht eingetreten, so hat man alle Factoren zur Berechnung des specifischen Gewichtes des Pulverkornes. Bezeichnet man nämlich das specifische Gewicht des Quecksilbers bei der beobachteten Temperatur mit P, das absolute Gewicht des Pulverkornes mit S, das Gewicht des

Wagschalengerüstes mit W und die auf die Wagschale gelegten Gewichte mit G, so ist das Gewicht der verdrängten Quecksilbermasse Q:

$Q = G + W + S$, das Gewicht der gleich grossen Wassermenge M:

$$M = \frac{Q}{P}$$

und das specifische Gewicht des Pulverkornes Z:

$$Z = \frac{S}{M} = \frac{S}{\frac{G + W + S}{P}} = \frac{SP}{G + W + S}.$$

Zur Ermittelung des Methylalkoholgehaltes im käuflichen Holzgeist. Gelegentlich einer Arbeit über rohen und reinen Holzgeist haben M. Grodzki und G. Kraemer*) die von G. Krell angegebene Methode zur Bestimmung des Methylalkohols im Holzgeiste, über welche in dieser Zeitschrift **13**, 81 berichtet wurde, einer sorgfältigen Prüfung unterworfen. Es schien den Verfassern namentlich wichtig, die der Berechnung des Gehaltes an Methylalkohol zu Grunde gelegte Zahl 7,19, welche von der theoretischen 7,8 nicht unerheblich abweicht, zu verificiren, sowie ferner die Frage zu beantworten, wie sich Gemische von Aceton, Holzgeist und Methylacetat der genannten Methode gegenüber verhalten, eine Frage, die Krell noch offen gelassen hatte. Die Verfasser gingen bei den analytischen Bestimmungen von ganz reinen Körpern aus.

Der Methylalkohol wurde aus dem Benzoat und dem Oxalat dargestellt und zwar wurden die Aether in dem einen Falle mit verdünntem Natron, in dem andern mit Ammon zersetzt. Die Zersetzung mit Natron ist, sobald man mit grösseren Mengen arbeitet, langwierig, die Verfasser brauchten zu 5 Pfund Methylbenzoat wiederholt 2—3 Tage. Das Abdestilliren des Alkohols vom benzoësauren Natron führt zu bedeutenden Verlusten, wenn man dasselbe nicht möglichst lange fortsetzt. Am besten arbeitet man in einem Glycerinbade und giesst noch einmal Wasser nach. Der dann allerdings sehr verdünnte Alkohol kann durch Destillation mit Kochsalz zum Trocknen mit Pottasche vorbereitet werden. Von dem Oxalat erhält man immer ammoniakhaltigen Methylalkohol; das Ammoniak lässt sich aber durch erneutes Destilliren über etwas Methyloxalat entfernen. Die Verfasser haben es vorgezogen, den Methylalkohol nach dem gänzlichen Trocknen mit geglühter Pottasche wieder-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin 7, 1492.

holt über Aetzbaryt zu destilliren, obwohl ihnen bekannt war, dass derselbe damit eine sich nicht bei 100° zersetzende Verbindung bildet. Sie scheuten die dadurch herbeigeführten grossen Verluste an trockenem Alkohol nicht, weil es ihnen nur darauf ankam, über ein durchaus zuverlässiges Präparat verfügen zu können. Der so gewonnene Methylalkohol hatte ein specifisches Gewicht von 0,7997 bei 15°, also übereinstimmend mit der von Dellfs, aber bei 16°, gefundenen Zahl. Eine Flüssigkeitsmenge von circa 200 Grm. siedete von 65,75°—66,25° eines Geissler'schen Normalthermometers, dessen Quecksilbersäule von 30° ab ausserhalb des Siederohres lag.

Das Aceton wurde aus der Natriumbisulfit-Verbindung mittelst Soda abgeschieden. Nach gänzlichem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium fanden die Verfasser sein spec. Gew. zu 0,7998 bei 15°, seinen Siedepunkt unter gleichen Bedingungen wie beim Methylalkohol innerhalb 55,3—56,6 liegend.

Das Methylacetat endlich wurde aus reinem Methylalkohol mittelst Salzsäure und Essigsäure erhalten. Das spec. Gew. desselben war 0,940, der Siedepunkt 56°—58°.

Bei den zahlreichen Bestimmungen, welche Grodzki und Kraemer mit diesen Körpern angestellt haben, fanden sie, dass die Krell'sche Methode bei weitem zuverlässiger wird, wenn man eine kleine Modification anbringt. Von der Erfahrung ausgehend, dass ein Jodid sich am besten bildet, wenn Wasser zugegen ist, wandten die Verfasser nicht Jodphosphor allein an, sondern setzten Jodwasserstoffsäure hinzu. Am besten bewährte sich anstatt 30 Grm. nur 15 Grm. PJ_2 zu nehmen und nach dem Eintropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit 5 CC. einer Lösung von 1 Thl. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. zufliessen zu lassen. Nach kurzem Digeriren am aufsteigenden Kühler wurde dann abdestillirt.

Es wurden jedes Mal 5 CC. Flüssigkeit in Arbeit genommen und im Mittel an Jodmethyl erhalten:

Methylalkohol	7,2 CC.,	berechnet	7,8 CC.
Gleiche Volumina von Methylalkokol und Wasser	3,6 CC.,	«	3,9 CC.
Aceton	—	«	—
Gleiche Volumina von Aceton und Methylalkohol	3,9 CC.,	«	3,9 CC.
Methylacetat	3,6 CC.,	«	3,9 CC.

Diese Zahlen ergeben:

1. Dass die gefundene Menge Jodmethyl von der Theorie abweicht und zwar für 5 CC. Methylalkohol um 0,6 CC.

2. Dass ein Gemisch von Wasser und Methylakohol verhältnissmässig dieselbe Abweichung zeigt.

3. Dass ein Gemisch von Aceton und Methylalkohol scheinbar eine höhere Zahl gibt.

4. Dass Methylacetat seinem Gehalt an Methylalkohol nach Jodmethyl liefert, wenn auch wiederum von der Theorie wie bei reinem Methylalkohol abweichend.

Den Grund der höheren Ausbeute von dem acetonhaltigen Gemisch suchen die Verfasser in dem Umstande, dass nicht alles Aceton in das Wasser übergeht, sondern ein Theil vom Jodmethyl zurückgehalten wird und dessen Volumen vergrössert. Experimentell wurde diese Annahme durch die Thatsache bestätigt, dass 5 CC. Jodmethyl vom spec. Gew. 2,2678 mit 5 CC. Aceton und 10 CC. Wasser geschüttelt 6,9 CC. Jodmethyl zeigten, somit also ein bedeutender Theil des Acetons in das Jodmethyl übergegangen war.

Dass die Ausbeute an Jodmethyl bei den Methylalkoholbestimmungen von der Theorie so erheblich abweicht, liegt nach der Verfasser Vermuthung an zweierlei Umständen. Zunächst bleibt bei dem Versuch das Kölbchen mit Jodmethyldampf gefüllt, somit findet also ein gewisser Verlust statt. Dass dieser selbst bei so approximativen Messbestimmungen in's Gewicht fällt, zeigt ein weiterer Versuch der Verfasser. Das von denselben gewöhnlich benutzte Kölbchen hatte einen Inhalt von 30 CC., beim Ersatze dieses kleinen Kölbchens durch ein grösseres von 130 CC. Inhalt wurden 0,2 CC. weniger Jodmethyl erhalten. Nach der Rechnung beträgt das Gewicht von 100 CC. Jodmethyldampf 0,4622 Grm., einem Volumen flüssigen Jodmethyls von 0,204 CC. entsprechend. Von grösserem Einfluss wird noch sein, dass wahrscheinlich gewisse Mengen der Methylverbindung als Methylphosphorsäure zurückgehalten werden.

Da es sich in der Praxis immer nur um vergleichende Bestimmungen handelt, so wird man gleichwohl die von Krell gefundene Zahl von 7,19 resp. 7,2 den Berechnungen zu Grunde legen können. Zu beachten bleibt dann also nur:

1. Dass ein acetonhaltiger Holzgeist höhere Zahlen gibt und zwar um so höhere, je reicher der Holzgeist daran ist.

2. Dass die Wahl des Gefässes nicht ohne Einfluss ist und man gut thut, demselben möglichst kleine Dimensionen zu geben.

Die Verfasser haben versucht, die Verluste an Jodmethyldampf, sowie auch die vermuthete Bildung von Methylphosphorsäure dadurch zu vermeiden, dass sie zur Ueberführung des Alkohols in Jodmethyl gasförmige Jodwasserstoffsäure anwandten. Der von ihnen dazu benutzte Apparat ist folgender:

Aus einer kleinen tubulirten Retorte wird ein gleichmässiger Strom von Jodwasserstoff entwickelt*). Das Gas tritt durch ein im rechten Winkel gebogenes Rohr, dessen langer Schenkel zu zwei Kugeln aufgeblasen ist, in einen circa 20 CC. fassenden Cylinder, der mit 5 CC. des zu untersuchenden Alkohols beschickt ist. Die Kugeln dienen natürlich nur dazu, das Zurücksteigen der Flüssigkeit in den Jodwasserstoffapparat zu verhindern. Der Cylinder ist mittelst Kautschukrings an dem kurzen Schenkel eines T-Stücks von weitem Glasrohr befestigt. Durch denselben Schenkel wird auch das gebogene Rohr in den Cylinder geführt. Der lange Schenkel des T-Stücks, der gleich als Kühlröhre dient und daher von einem Wassermantel umgeben ist, erlaubt den Rückfluss des beim Eintreten von HJ sich erwärmenden Alkoholes. Das Kühlrohr ist an dem aufgerichteten Ende mit einem Knierohr versehen, welches die am Schluss der Operation entweichenden Dämpfe auf die Oberfläche einer geringen Menge vorgelegten Wassers führt, das sich in dem zum Messen des Jodmethyls dienenden graduirten Rohre befindet.

Man führt das Jodwasserstoffgas in langsamem Strom dem Alkohol zu und unterbricht die Operation, sobald in dem als Vorlage dienenden Messrohr Spuren von dem entweichenden Jodwasserstoff mitgerissenen Jodmethyls bemerkbar werden. Der zwischen dem Gasentwickelungsapparate und Cylinder eingeschaltete Hahn wird geschlossen, der Cy-

*) Eine dazu geeignete Methode hat A. Bannow (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 7, 1498) mitgetheilt. Auf rothen Phosphor, der sich in einer tubulirten Retorte befindet, lässt man durch einen Tropftrichter eine Lösung von 2 Theilen Jod in 1 Theil Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. tropfen. Die Entwickelung findet anfangs ohne äussere Wärmezufuhr statt. Nachdem Alles eingetragen, unterstützt man die Reaction durch gelindes Erwärmen. Zweckmässig wählt man die Verhältnisse so, dass Jod und Phosphor nach der Formel PJ_5 auf einander einwirken. Wenn man mit dem Erwärmen etwas zu früh beginnt, so beobachtet man eine ziemlich bedeutende Sublimation von Jodphosphonium.

linder von dem T-Stück abgezogen und die aus Jodmethyl und Jodwasserstoffsäure bestehende Flüssigkeit mittelst Hebers in das Messrohr übertragen. Nach dem Auffüllen desselben bis zur Marke wird umgeschüttelt und das erhaltene Volumen Jodmethyl bei 15⁰ abgelesen. Wider Erwarten haben die Verfasser bei dieser Methode höhere Zahlen nicht erhalten, im Gegentheil sind die erhaltenen Zahlen mit reinem Methylalkohol noch immer etwas hinter 7,2 CC. zurückgeblieben, es wurden nämlich nur 7,0 CC. erhalten. Die neben dem Jodmethyl sich bildende Jodwasserstoffsäure löst nämlich, wie die Verfasser nachgewiesen haben, etwas Jodmethyl auf. Weiterhin scheint die Umbildung des Methylalkohols in Jodmethyl ein gewisses Maximum nicht zu überschreiten. Grodzki und Kraemer geben übrigens an, dass die erhaltenen Resultate sehr gut unter einander stimmen, so dass die Methode für gewisse Fälle recht brauchbar ist. Da man an einen Entwickler, wie dies bei den Verfassern auch geschieht, mehrere Auffangungsapparate hängen kann, der ganze Apparat auch sehr wenig Aufmerksamkeit erfordert, so eignet sich die Methode besonders da, wo zahlreiche Bestimmungen auszuführen sind. Man kann ohne Schwierigkeit und ohne viel Handarbeit, da ja an dem ganzen Apparat immer nur der Cylinder zu wechseln ist, an einem Tage 10 Bestimmungen machen. Handelt es sich um einzelne Bestimmungen, so wird man der Krell'schen Methode, zumal mit der oben erwähnten Modification den Vorzug geben.

Das Verhalten einiger auf Seide, Wolle und Baumwolle fixirter künstlicher Farbstoffe zu verschiedenen Reagentien hat N. Bibanow*) studirt, in der Absicht dadurch Anhaltspunkte für die Untersuchung gefärbter Stoffe zu gewinnen.

Die nöthigen Muster stellte sich der Verfasser selbst dar mit Farbstoffen, welche aus zuverlässigen Bezugsquellen stammten und ihm von Prof. E. Kopp zu diesem Zweck überlassen worden waren.

Die Farbstoffe, deren Reactionen der Verfasser studirte, sind:

Safranin, Magdalaroth, Hofmann's Violett (Trimethylrosanilin), Methylviolett mit Jodmethyl bereitet (nach Poirier), Dimethylanilinviolett, Diphenylaminblau, Methyldiphenylaminblau, Jodgrün, Dimethylanilingrün.

Das Färben der Zeugmuster geschah in gewöhnlicher Weise. Die

*) Monit. scientif. (3. sér.) 4, 509.

Seide wurde ohne Beize gefärbt, nur beim Färben mit Jodgrün wurde sie vorher mit Tannin gebeizt. Für Wolle wurde ebenfalls keine Beize angewandt, nur die mit Jodgrün und Dimethylanilingrün zu färbenden Muster wurden einer Schwefelbeize unterworfen, indem man sie einige Zeit in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron legte und dann Schwefelsäure zufügte. Die Baumwolle wurde mit Albumin und mit Tannin gebeizt; nur beim Färben derselben mit alkoholischen Lösungen von Diphenylaminblau und Methyldiphenylaminblau wurde keine Beize angewandt. Das Färben wurde meist in wässeriger, in einigen Fällen auch in alkoholischer Lösung ausgeführt (es ist dies bei jedem Versuche angegeben). Die wässerigen Lösungen wurden je nach der Substanz entweder durch directes Auflösen in Wasser oder durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser hergestellt.

Die angewandten Reagentien sind: Essigsäure von 8° Baumé, Salzsäure von 21° B., Salpetersäure von 30° B., Chromsäure (in 20 Theilen Wasser gelöst), Aetznatronlauge von 12° B.; Ammoniakflüssigkeit, Schwefelnatrium (in 10 Theilen Wasser), Zinnchlorür (in 10 Theilen Wasser), Eisenchlorid (in 10 Theilen Wasser), Chlorkalk (in 10 Theilen Wasser); in den Tabellen sind der Kürze halber die Reagentien durch die entsprechenden Formeln bezeichnet.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass man die Muster unter Anwendung eines Glasstabes mit dem Reagens befeuchtete und nach einiger Zeit beobachtete, ob eine Veränderung der Farbenschattirung eintrat, dann vollständig mit Wasser auswusch, um zu sehen, ob dadurch eine Aenderung an der behandelten Stelle hervorgebracht wurde.

Die Resultate der Versuche sind in nachfolgenden Tabellen zusammengestellt. O bedeutet keine Veränderung der Farbennüance durch das Reagens; wenn nach dem Auswaschen mit Wasser eine Veränderung eintrat, ist dies jedesmal besonders angegeben.

Safranin.

	Baumwolle, gebeizt		Wolle.	Seide.
	mit Albumin.	mit Tannin.		
	Schön carmoisinroth, nicht sehr intensiv.	Intensiv carmoisinroth.	Intensiv carmoisinroth.	Schön carmoisinroth, nicht sehr intensiv.
$C_4H_4O_4$	Lebhaftere Farbe, nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Wie mit Albumin gebeizt.	0	0
HCl	Blau, nach dem Auswaschen wieder roth.	dito.	Wie bei Baumwolle.	Wie bei Baumwolle.
NO_5	dito.	dito.	dito.	dito.
CrO_3	Gelblich braun.	Gelblich braun.	Gelblich braun.	Gelblich roth.
NaO	0	0	0	0
NH_4O	0	0	0	0
NaS	Gelblich roth, nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Gelblich braun.	0	0
$SnCl$	Gelblich, nach dem Auswaschen blassroth.	0	0	0
Fe_2Cl_3	Gelblich braun, nach dem Auswaschen wieder roth.	Schwärzlich braun.	0	0
Chlorkalk	Braun, grau, gelb, zuletzt entfärbt.	Wie mit Albumin gebeizt.	0	Nach und nach entfärbt.

Magdalaroth. (Von Durand und Huguenin in Basel.)

	Schön rosaroth.	Rosa mit schwachem Stich ins Violette.	Rosa mit schwachem Stich ins Violette.	Schön rosaroth.
$C_4H_4O_4$	0	0	0	Lebhaftere Farbe, nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.
HCl	0	0	0	Lebhaftere Farbe.

Magdalaroth (Fortsetzung).

	Baumwolle, gebeizt		Wolle.	Seide.
	mit Albumin.	mit Tannin.		
	Schön rosaroth.	Rosa mit schwachem Stich ins Violette.	Rosa mit schwachem Stich ins Violette.	Schön rosaroth.
NO_5	Grau, gelblich grau, gelblich; nach dem Auswaschen gelblich roth.	Wie mit Albumin gebeizt.	Grau, später gelblich; nach dem Auswaschen gelb.	0
CrO_3	Gelb; nach dem Auswaschen blass gelb.	Wie mit Albumin gebeizt.	Gelb.	Gelb.
NaO	0	0	0	0
NH_4O	0	0	0	0
NaS	0	0	0	0
$SnCl$	0	0	0	0
Fe_2Cl_3	Braun.	Schwarz.	0	0
Chlorkalk	Sehr vollständig und schnell entfärbt.	Sehr schnell und vollständig entfärbt.	Nach und nach vollständig entfärbt.	Nach und nach entfärbt.

Die zwei Baumwollenproben waren mit alkoholischer Lösung von Magdalaroth gefärbt.

Hofmann's Violett (Trimethylrosanilin).

	Sehr schön violettblau.	Bläulich violett, schön.	Bläulich violett.	Dahliablau-violett.
$C_4H_4O_4$	Blau; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Wie mit Albumin gebeizt.	Wie bei Baumwolle.	Wie bei Baumwolle.
HCl	Hellgelb, an den Rändern grün und blau; durch Auswaschen grün, blau, zuletzt violett.	dito.	dito.	dito.
NO_5	Hellgelb; durch Auswaschen grün, blau, zuletzt violett.	dito.	Hellgelb.	dito.
CrO_3	Gelblich braun; nach dem Auswaschen blasser.	dito.	Braun.	Braun.

Hofmann's Violett (Trimethylrosanilin) [Fortsetzung.]

	Baumwolle, gebeizt		Wolle.	Seide.
	mit Albumin.	mit Tannin.		
	Sehr schön violettblau.	Bläulich violett, schön.	Bläulich violett.	Dahliablau-violett.
Na O	Nach und nach bis schmutzig grau entfärbt; nach dem Auswaschen hellviolett.	Braun; nach dem Auswaschen hellgrau.	Braun; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Violett; wird mit der Zeit mehr röthlich; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.
NH_4O	0	0	0	0
Na S	Nach und nach bis hellgrau entfärbt.	Nach und nach bis hellgrau entfärbt.	Nach und nach entfärbt.	Langsam und unvollständig entfärbt; nach dem Auswaschen wieder violett.
Sn Cl	Blau; nach dem Auswaschen hellviolett.	Grünlich blau; nach dem Auswaschen blau.	Blau.	Blau; nach dem Auswaschen violett.
Fe_2Cl_3	Blau; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Bläulich grün; nach dem Auswaschen schwarz.	0	dito.
Chlorkalk	Nach und nach vollständig entfärbt.	Wie mit Albumin gebeizt.	Sehr langsam bis zu hellgrau entfärbt.	Wie bei Wolle.

Methylviolett, mit Jodmethyl bereitet (von Poirier).

	Sehr schön violettblau.	Sehr schön violettblau.	Schön violett.	Schön braunviolett.
$C_4H_4O_4$	0	0	0	0
H Cl	Hellgelb; an den Rändern grün und blau; nach dem Auswaschen blaugrün und dann violett.	Wie mit Albumin gebeizt.	Wie bei Baumwolle.	Wie bei Baumwolle.
NO_5	Hellgelb; durch Auswaschen grün, blau, zuletzt violett.	dito.	dito.	dito.

Methylviolett, mit Jodmethyl bereitet (von Poirier) [Fortsetzung].

	Baumwolle, gebeizt		Wolle.	Seide.
	mit Albumin.	mit Tannin.		
	Sehr schön violettblau.	Sehr schön violettblau.	Schön violett.	Schön braunviolett.
CrO_3	Gelblich braun; nach dem Auswaschen schwach gelb.	Wie mit Albumin gebeizt.	Wie bei Baumwolle.	Wie bei Baumwolle.
NaO	Bis hellbraun entfärbt; nach dem Auswaschen hellviolett.	Braun; nach dem Auswaschen hellviolett.	Braun; nach dem Auswaschen röthlich violett.	Nach und nach bis hellgrau entfärbt; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.
NH_4O	0	0	0	0
NaS	Ziemlich schnell bis hellgrau entfärbt.	Wie mit Albumin gebeizt.	Wird nach und nach entfärbt.	Wird nach und nach bis hellgrau entfärbt; nach dem Auswaschen wieder violett.
$SnCl$	Blau; nach wiederholtem Auswaschen wieder violett.	Blau.	Blau.	Blau.
Fe_2Cl_3	Grün, nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Schwarz.	Grünlich grau; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Blau; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.
Chlorkalk	Wird schnell und vollständig entfärbt.	Wird schnell und vollständig entfärbt.	Wird sehr langsam, aber vollständig entfärbt.	Wird nach und nach entfärbt.

Dimethylanilinviolett (von Poirier).

	Schön violettblau.	Schön violettblau.	Violett mit einem schwachen Stich ins Graue.	Sehr schön violettblau.
$C_4H_4O_4$	0	0	0	0
HCl	Hellgelb, an den Rändern grün und blau; durch Auswaschen zuerst grün, blau, dann violett.	Wie mit Albumin gebeizt.	Wie bei Baumwolle.	Wie bei Baumwolle.

Dimethylanilinviolett (von Poirier) [Fortsetzung].

	Baumwolle, gebeizt mit Albumin.	Baumwolle, gebeizt mit Tannin.	Wolle.	Seide.
	Schön violettblau.	Schön violettblau.	Violett mit einem schwachen Stich ins Graue.	Sehr schön violettblau.
NO_5	Hellgelb; durch Auswaschen grün, blau und zuletzt violett.	Wie mit Albumin gebeizt.	Hellgelb.	Wie bei Baumwolle.
CrO_3	Gelblich braun; nach dem Auswaschen blass gelb.	dito.	Gelblich braun.	Braun.
NaO	Wird bis hellbraun entfärbt; nach dem Auswaschen hellviolett.	Braun; nach dem Auswaschen hellviolett.	Braun; nach dem Auswaschen wieder violett.	Wird nach und nach bis hell grauviolett entfärbt; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.
NH_4O	0	0	0	0
NaS	Wird schnell bis hellgrau entfärbt.	Wird schnell bis hellgrau entfärbt.	Wird nach und nach entfärbt.	Wird nach und nach bis hellgrau entfärbt; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.
$SnCl$	Blau.	Blau.	Blau; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Wie bei Wolle.
Fe_2Cl_3	Grünlich blau; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Grünlich blau; nach dem Auswaschen schwarz.	Grau; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Grünlich blau; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.
Chlorkalk	Wird nach und nach vollständig entfärbt.	Wird ziemlich schnell und vollständig entfärbt.	Wird langsam aber vollständig entfärbt.	Wie bei Wolle.

Jodgrün.

	Sehr schön grün.	Grün mit einem schwachen Stich in's Bläulichgraue.	Grün, ein wenig bläulich.	Schön und rein grün.
$C_4H_4O_4$	Bläulich grün.	Bläulich grün.	0	Bläulich grün; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.

Jodgrün (Fortsetzung).

	Baumwolle, gebeizt		Wolle.	Seide.
	mit Albumin.	mit Tannin.		
	Sehr schön grün.	Grün mit einem schwachen Stich in's Bläulich-graue.	Grün, ein wenig bläulich.	Schön und rein grün.
HCl	Gelb; nach dem Auswaschen wieder grün.	Wie mit Albumin gebeizt.	Wie bei Baumwolle.	Wie bei Baumwolle.
NO_5	dito.	dito.	Gelb.	Gelb.
CrO_3	Gelblich braun; nach dem Auswaschen schwach gelb.	dito.	Wie bei Baumwolle.	Wie bei Baumwolle.
NaO	Blassgelb; nach dem Auswaschen entfärbt.	dito.	dito.	dito.
NH_4O	Bläulich grün.	dito.	Etwas blasser.	Wie bei Wolle.
NaS	Wird schnell entfärbt.	dito.	Wird entfärbt.	dito.
$SnCl$	Gelblich grün.	dito.	0	0
Fe_2Cl_3	Gelblich grün; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Schwarz.	0	Schwarz (mit Tannin gebeizt).
Chlorkalk	Wird nach und nach vollständig entfärbt.	Wird nach und nach vollständig entfärbt.	Wird unvollständig entfärbt.	Wird nach und nach gebleicht.

Dimethylanilingrün.

	Schwach grün, etwas grau.	Schön grün.	Grün, etwas bläulich.	Schön grün.
$C_4H_4O_4$	Bläulich grün.	Wie mit Albumin gebeizt.	0	Bläulich grün.
HCl	Gelb; nach dem Auswaschen wieder grün.	dito.	Wie bei Baumwolle.	Wie bei Baumwolle.
NO_5	dito.	dito.	Gelb.	dito.
CrO_3	Gelblich braun; nach dem Auswaschen hellgelb.	dito.	Gelblich braun; nach dem Auswaschen grünlich gelb.	Wie bei Wolle.

Dimethylanilingrün (Fortsetzung).

	Baumwolle, gebeizt		Wolle.	Seide.
	mit Albumin.	mit Tannin.		
	Schwach grün, etwas grau.	Schön grün.	Grün, etwas bläulich.	Schön grün.
Na O	Fleischfarbig, dann blassgelb; nach dem Auswaschen fast farblos.	Wie mit Albumin gebeizt.	Entfärbt sich unvollständig; nach dem Auswaschen farblos.	Fleischfarben, gelblich; nach dem Auswaschen farblos.
$N H_4 O$	Wird etwas entfärbt.	dito.	Wird vollständig entfärbt; nach dem Auswaschen grün.	Wird etwas entfärbt.
Na S	Wird schnell entfärbt.	dito.	Wird unvollständig entfärbt; nach dem Auswaschen farblos.	Wie bei Wolle.
Sn Cl	Gelblich grün; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Gelblich grün.	0	Gelblich grün.
$Fe_2 Cl_3$	dito.	Schwarz.	0	Wie bei der mit Albumin gebeizten Baumwolle.
Chlorkalk	Wird schnell und vollständig entfärbt.	Wird nach und nach vollständig entfärbt.	Wird sehr langsam und unvollständig entfärbt.	Wird nach und nach gebleicht.

Diphenylaminblau.

	Baumwolle, in alkoholischer Lösung gefärbt.	Wolle.	Seide.
	Gräulich blau.	Blau mit einem Stich in's Graue.	Blau mit einem schwachen Stich in's Graue.
$C_4 H_4 O_4$	0	0	Lebhaftere Farbe.
H Cl	0	0	0
$N O_5$	Nach einiger Zeit grau.	Schmutzig dunkelgrün.	Gelblich grau.
$Cr O_3$	Grünlich gelb; nach dem Auswaschen grau.	Braun; nach dem Auswaschen grünlich gelb.	Grünlich gelb.

Diphenylaminblau (Fortsetzung).

	Baumwolle, in alkoholischer Lösung gefärbt.	Wolle.	Seide.
	Gräulich blau.	Blau mit einem Stich in's Graue.	Blau mit einem schwachen Stich in's Graue.
NaO	Nach und nach bis grau entfärbt; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Sehr langsam bis grau entfärbt.	Nach und nach bis grau entfärbt; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.
NH_4O	0	0	0
NaS	0	0	0
$SnCl$	0	0	0
Fe_2Cl_3	Grün; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Wie bei Baumwolle.	Wie bei Baumwolle.
Chlorkalk	Entfärbt sich sehr langsam.	Wird langsam gebleicht.	Wird langsam entfärbt.

Methyldiphenylaminblau (mit Oxalsäure dargestellt).

	Sehr schön blau.	Blau, schwach grünlich.	Schön blau.
$C_4H_4O_4$	0	0	0
HCl	0	Violett; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	0
NO_5	Schwärzlich braun; nach dem Auswaschen dunkelgrün.	Schwärzlich braun (bei reflectirtem Lichte) und dunkel rothviolett (bei durchfallendem Licht); nach dem Auswaschen schmutzig blau.	Wie bei Wolle; aber nach dem Auswaschen gelblich grün.
CrO_3	dito.	dito; nach dem Auswaschen schmutzig blau.	Schwarz; nach dem Auswaschen schmutzig grün.
NaO	Bis grau entfärbt; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Zuerst rothviolett, dann schmutzig röthlichgelb; gelblich.	Rothviolett; nach dem Auswaschen wieder blau.
NH_4O	0	Bis hellgrün entfärbt; nach dem Auswaschen wieder blau.	Wie bei Wolle.
NaS	Die Farbe wird schwächer.	Grün, grünlich gelb, hellgelb; nach dem Auswaschen fast farblos.	Entfärbt sich.
$SnCl$	0	0	0

Methyldiphenylaminblau (mit Oxalsäure dargestellt) [Fortsetzung].

	Baumwolle, in alkoholischer Lösung gefärbt.	Wolle.	Seide.
	Sehr schön blau.	Blau, schwach grünlich.	Schön blau.
Fe_2Cl_3	Grünlich blau; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Grün; nach dem Auswaschen ursprüngliche Farbe.	Wie bei Wolle.
Chlorkalk	Wird langsam und unvollständig entfärbt.	Wird nach einiger Zeit grün; nach dem Auswaschen grünlich blau.	Wird nach und nach bis gelblich grau entfärbt.

Die beiden folgenden Farbstoffe erhielt der Verfasser schon auf dem Gewebe fixirt.

	Phosphin auf Wolle.	**Cyanin** auf Seide.
	Orange.	Glänzend blau.
$C_4H_4O_4$	0	0
H Cl	Die Farbe wird heller.	Wird nach und nach vollständig entfärbt.
NO_5	dito.	Wird nach und nach unvollständig entfärbt.
CrO_3	Gelblich braun; nach dem Auswaschen wieder orange.	Wird bis zu gelblich grün entfärbt.
Na O	Wird bis hell gelb entfärbt.	0
NH_4O	Wird bis hellgelb entfärbt; nach dem Auswaschen wieder orange.	0
Na S	Wird bis schwach gelb entfärbt.	0
Sn Cl	0	Entfärbt.
Fe_2Cl_3	0	Nach dem Auswaschen beinahe farblos.
Chlorkalk	Wird langsam bis schwach gelb entfärbt.	Wird sehr langsam und unvollständig entfärbt.

Berichtigungen.

Zu Jahrgang XIII. dieser Zeitschrift:

Seite 408, Zeile 7 v. u. ist zu setzen: Für die zwei ersten und das letzte Salz statt Für die drei ersten Salze.

Seite 408, Zeile 6 v. u. ist zu setzen: für das dritte und vierte statt für die beiden letzteren.

Seite 469, Zeile 11 v. u. sowie Zeile 5 v. u. ist zu setzen: Codöl statt Leberthran. Zur Sache muss bemerkt werden, dass mit dem Namen Codöl ausser Leberthran auch «Harzöl» bezeichnet wird (namentlich in der Firnissbranche) und dass letzteres hier gemeint ist.

Zu Jahrgang XI.:

Seite 256, Zeile 14 v. o. ist zu setzen: Mangandioxyd statt Manganoxyd.

Zu Jahrgang X.:

Seite 486 Anmerk. ist zu setzen: 519 statt 510.

ZEITSCHRI

M

S

B

t

Lith Anst v F Wi

Ueber Morin, Maclurin und Moringerbsäure.

Von

Julius Löwe.

Die seiner Zeit von R. Wagner veröffentlichten Arbeiten über Morin und Moringerbsäure (letztere Verbindung von Hlasiwetz und Pfaundler Maclurin genannt) brachten zuerst genauere Kenntniss über die im Gelbholze (Maclura tinctoria) auftretenden krystallisirenden Körper. Später folgten Mittheilungen über gleiche Stoffe von Delffs, Hlasiwetz und Pfaundler, Stein und Anderen. Ungeachtet aller dieser verdienstvollen wissenschaftlichen Untersuchungen herrscht doch bis heute noch eine verschiedene Auffassung über die Zusammensetzung erwähnter Verbindungen, welche in vielen abweichenden Formeln ihren Ausdruck findet. Die zuerst von R. Wagner gemachte und später von Eissfeldt bestätigte Beobachtung der Bildung von Brenzcatechin bei der trockenen Destillation der Moringerbsäure und des Morins muss hingegen als feststehende Thatsache aufgenommen werden und kann durch meine eigenen Prüfungen nur Unterstützung und Bestätigung finden.*) Nun wissen wir, dass die Körper des Catechus, wie die Catechusäure und Catechugerbsäure, ebenfalls bei der trockenen Destillation Brenzkatechin liefern, und dass viele Gerbsäuren überhaupt durch zwei Spaltungsproducte beim Erhitzen, nämlich Brenzcatechin und Pyrogallussäure, charakterisirt sind. Die nachfolgenden Untersuchungen über die Körper des Gelbholzes wurden in der Absicht unternommen, den Beziehungen nachzuforschen, welche in der Zusammensetzung der von mir untersuchten Körper des Catechus und denen des Gelbholzes bestehen und festzustellen, ob die Ansicht auch hier Unterlage findet, dass sich die Brenzcatechin liefernden Gerbsäuren im allgemeinen von dem Kohlenstoffkern $= \mathrm{C}_{15}$ also $\mathrm{C}_{15} \mathrm{H}_x \mathrm{O}_x$, die Pyrogallussäure liefernden

*) Catechu liefert eine grössere Ausbeute von Brenzcatechin als der Extract von Gelbholz.

Gerbsäuren hingegen von dem Kohlenstoffkern $C_{14} = C_{14} H_x \Theta_x$ ableiten lassen. Der Beweisführung vorausgehend mag hier erst eine kurze Beschreibung der Gewinnungsmethode und dann das gewonnene analytische Resultat folgen.

Der stark concentrirte wässrige Auszug des Gelbholzes blieb zur Ausscheidung des krystallinischen Morin-Kalkes längere Zeit stehen, dann wurde filtrirt, letzterer auf einem Filter von Flanell gesammelt und gut mit kaltem Wasser abgewaschen. (Dessen Behandlung siehe A.) Das klare braungelbe Filtrat wurde wiederholt mit Essigäther geschüttelt, um der Lösung zwei in Essigäther lösliche Körper zu entziehen, nämlich das krystallisirende gelbliche Maclurin und ferner eine amorphe Substanz, welcher nach meinen Beobachtungen die Eigenschaften einer Gerbsäure zukommen und die ich deshalb hier Moringerbsäure nenne. Sobald sich eine frische Portion Essigäther bei fernerem Schütteln mit der wässrigen Lösung kaum merklich mehr färbte, wurde sie mittelst des Hebers abgezogen und die gesammten Mengen des Essigäthers der Destillation im Wasserbade unterworfen. Der nach der Destillation restirende braune amorphe Rückstand ward darauf in einer grösseren Menge destillirten kalten Wassers verflüssigt und in diese Lösung unter Bewegung so lange reines festes Kochsalz eingetragen, bis sie damit gesättigt war und keine amorphe Ausscheidung mehr stattfand. Die hellgelb und schwach trübliche Flüssigkeit schnell durch ein Filter von Flanell von der durch Kochsalz entstandenen Fällung getrennt, schied nach kurzem Stehen hellgelbe, krystallinische Flocken von Maclurin in reichlicher Menge aus. Der durch Kochsalz entstandene amorphe Niederschlag wurde abermals in Wasser verflüssigt, nochmals durch Eintragen von festem Kochsalz ausgefällt und diese Operation überhaupt zur Trennung des Maclurins 3—4mal wiederholt; die getrennten Kochsalzlösungen wurden darauf zur Ausscheidung des Maclurins vereinigt. (Siehe dessen Gewinnung unter B.)

Die durch Kochsalz entstandene amorphe Ausscheidung, fast ausschliesslich Moringerbsäure enthaltend, musste in wenig Wasser gelöst und durch Aufstellung neben Schwefelsäure ausgetrocknet werden. Sie enthält nur einen kleinen Antheil Maclurin, der bei der Austrocknung neben Schwefelsäure noch zur Krystallisation kommt. Man bringt die gut ausgetrocknete Masse mit einer Kochsalzlösung, bereitet aus 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 1 Vol. Wasser in Berührung, wodurch sich die Moringerbsäure, die Flüssigkeit braungelb färbend, auflöst, während

das Maclurin ungelöst zurückbleibt. Die mittelst Filtration getrennte Flüssigkeit schüttelt man wiederholt so lange mit reinem Aether, als Färbung desselben eintritt, destillirt bei mässiger Wärme, verflüssigt den bleibenden Aether-Rückstand in wenig Wasser, filtrirt und lässt das Filtrat neben einer grösseren Menge Schwefelsäure unter dem Exsiccator gut austrocknen. (Siehe C.)

A. Morin aus Morin-Kalk.

Der trockene Morin-Kalk von A wurde in einem Kolben mit starkem Alkohol übergossen, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol vermischt, gelinde erwärmt und nach gutem Verschluss des Kolbens die Mischung durch 24 Stunden der Ruhe überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit war alles Morin in dem Alkohol gelöst, während sich der Kalk in Form von Gyps ausgeschieden hatte. Der Weingeist wurde filtrirt, dann mit heissem Wasser vermischt, wobei sich alles Morin ausschied. Die Verflüssigung der Fällung in Weingeist und die Ausscheidung durch Wasserzusatz fand noch 2mal statt. Die Hälfte der auf diese Art gereinigten Krystallmasse ward nun mit einer grösseren Menge destillirten Wassers ausgekocht und die heissen Lösungen schnell durch ein Filter von Flanell abgegossen. Das Morin löst sich zwar nur schwer und wenig in kochendem Wasser und man kann die heisse Lösung nicht durch ein Papierfilter von dem ungelösten Theile trennen ohne dass Krystallisation erfolgt und das Filter schnell seine Wirkung verliert; durch ein Filter von nicht zu dichtem Flanell lässt sich aber dieser Uebelstand vermeiden. Die heisse strohgelbe Lösung scheidet beim Erkalten hellgelbe glänzende Krystalle von Morin aus, die grosse Aehnlichkeit mit dem Quercitrin haben, jedoch etwas schöner von Farbe als dieses sind. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, durch Fliesspapier ohne Pressung abgetrocknet und darauf mehrere Wochen neben Schwefelsäure aufgestellt. Nach solcher Trocknung ergaben sie nachstehende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Genommene Subst. in Grm. =	0,3362	0,3026	0,3386	0,368	0,3886	0,3684	0,417	0,3364
Gef. $\text{Є}\Theta_2$ =	0,654	0,588	0,660	0,716	0,755	0,718	0,810	0,654
Є =	0,1784	0,1604	0,1800	0,1953	0,206	0,196	0,221	0,1784
% =	53,063	53,007	53,160	53,070	53,010	53,203	53,00	53,032
Gef. $H_2\Theta$ =	0,116	0,104	0,116	0,128	0,137	0,135	0,157	0,115
H_2 =	0,013	0,0116	0,013	0,01422	0,0152	0,015	0,0175	0,0129
% =	3,867	3,840	3,840	3,864	3,916	4,071	4,196	3,840.

Mittel.

C	=	53,068
H	=	3,930
O	=	43,002.
		100,000.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel = $C_{15}H_{14}O_9$ wie nachstehende Berechnung ergibt:

		In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{15 \cdot 12}$	= 180	53,255	53,068
H_{14}	= 14	4,142	3,930
$O_{9 \cdot 16}$	= 144	42,603	43,002
	338	100,000	100,000.

Der Gewichtsverlust, welchen die Krystalle beim Trocknen bei 100° C. erlitten, war folgender:

Genommene Substanz in Grm.	= 0,220	0,567	0,795
Nach dem Trocknen	= 0,198	0,508	0,713
Differenz	= 0,022	0,059	0,082
%	= 10,000	10,40	10,31.

Nach der Trocknung erscheint die Masse glanzlos und tiefer gelb gefärbt und ihre Zusammensetzung wurde wie folgt gefunden:

	bei 100° C. getrocknet.
Genommene Substanz in Grm.	= 0,1956
Gefunden CO_2	= 0,424
C	= 0,1157
%	= 59,160
Gefunden H_2O	= 0,056
H_2	= 0,0062
%	= 3,169.

Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Substanz entspricht somit der Formel

$$= C_{15}H_{10}O_7$$

wie nachstehende Berechnung ergibt:

		In 100 Theilen:	Gefunden:
$C_{15 \cdot 12}$	= 180	59,602	59,160
H_{10}	= 10	3,312	3,169
$O_{7 \cdot 16}$	= 112	37,086	—
	302	100,000.	

Die Formel $C_{15}H_{14}O_9$ verlangt zur Umwandlung in die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ den Austritt von 2 Mol. Wasser, welches in 100 Theilen

einem Gewichtsverluste von 10,65 % entspricht, welcher mit dem erlangten Resultate der Wasserbestimmung befriedigend übereinstimmt. Dem aus kochendem Wasser umkrystallisirten und neben Schwefelsäure getrockneten Morin kommt somit zweifellos die Formel $= C_{15} H_{14} O_9$ zu.

Eine andere Probe reines Morin wurde nach folgendem Verfahren behandelt:

Die in einem Kölbchen befindliche klare weingeistige Lösung desselben ward mit einer weingeistigen Kalilösung in nur schwachem Ueberschusse versetzt, wodurch in Kürze ein leichtgelber Niederschlag des in Weingeist schwer löslichen Kalisalzes entstand. Das Kölbchen wurde gut verschlossen, 24 Stunden zur völligen Ausscheidung der Fällung hingestellt, dann der über dem Bodensatze stehende gefärbte Weingeist abgegossen und die Krystalle auf einem Filter gut mit Weingeist gewaschen, dann in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit wenigen Tropfen Salzsäure angesäuert, wobei sich das Morin krystallinisch niederschlug, welches zur weiteren Reinigung noch in Weingeist gelöst und durch Zusatz von Wasser ausgeschieden wurde. Die so gewonnenen Krystalle längere Zeit neben Schwefelsäure aufgestellt, besassen eine mehr ledergelbe Farbe und weit geringeren Glanz, so dass ihr Aeusseres sich wesentlich von dem aus Wasser auskrystallisirten Antheile unterschied.

Ihre Zusammensetzung wurde wie folgt gefunden:

Genommene Substanz in Grm.	=	0,575	0,360	0,2914
Gefunden CO_2	=	1,189	0,745	0,605
C	=	0,3243	0,2032	0,165
%	=	56,400	56,440	56,624
Gefunden H_2O	=	0,188	0,115	0,090
H_2	=	0,021	0,0129	0,0100
%	=	3,652	3,590	3,440.

Mittel.

$C = 56{,}488.$

$H = 3{,}561.$

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $= C_{15} H_{12} O_8$, wie nachstehende Berechnung ergibt:

		In 100 Theilen:	Gef. im Mittel:
$C_{15 \cdot 12}$	= 180	56,250	56,488
H_{12}	= 12	3,750	3,561
$O_{8 \cdot 16}$	= 128	40,000	—
	320	100,000.	

Das auf erwähnte Weise dargestellte Morin hat somit 1 Mol. Wasser weniger, als das aus kochendem Wasser auskrystallisirte. Beim Trocknen bei 100° C. zeigte es nachstehenden Gewichtsverlust:

Genommene Substanz in Grm.	=	0,703
Nach dem Trocknen	=	0,667
Differenz	=	0,036
%	=	5,12.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz zeigte folgende Zusammensetzung:

Genommene Substanz in Grm.	=	0,205
Gefunden CO_2	=	0,447
C	=	0,122
%	=	59,512
Gefunden H_2O	=	0,058
H_2	=	0,0065
%	=	3,170.

Dieses Resultat entspricht wieder der bereits angegebenen Formel $C_{15} H_{10} O_7$, auf welche das aus Wasser auskrystallisirte und bei 100° C. getrocknete Morin führte; allein diese letztere Formel unterscheidet sich von der Formel $= C_{15} H_{12} O_8$ nur durch 1 Mol. Wasser, welches in 100 Theilen einem Gewichtsverlust von 5,625 % entspricht. Dieses Resultat stimmt somit sehr befriedigend mit dem vorstehenden überein.

Auch auf die Ermittlung der Zusammensetzung der Bleiverbindung des Morins wurde Rücksicht genommen und zu diesem Zwecke eine weingeistige Lösung des aus kochendem Wasser umkrystallisirten Morins $= C_{15} H_{14} O_9$ in eine frisch filtrirte heisse weingeistige Bleizuckerlösung eingegossen mit der Vorsicht, dass das essigsaure Blei der Lösung im Ueberschusse blieb. Es bildete sich ein orangerother Niederschlag, welcher nach längerem Verweilen mit der Bleilösung auf dem heissen Wasserbade auf einem Filter gesammelt und hier erschöpfend mit heissem Weingeist ausgewaschen wurde. Nach anfänglichem Trocknen zur Entfernung des anhängenden Weingeistes auf Fliesspapier, dann neben Schwefelsäure und zuletzt bei 100° C. zeigte der Niederschlag folgende Zusammensetzung:

		I.	II.	III.
Genommene Substanz in Grm.	=	0,513	0,568	0,5634
Gefunden CO_2	=	0,460	0,510	0,510
C	=	0,1255	0,1391	0,1391
%	=	24,464	24,490	24,690

Gefunden H_2O	=	0,058 . . .	0,060 . . .	0,059
H_2	=	0,0065 . . .	0,007 . . .	0,0066
%	=	1,267 . . .	1,232 . . .	1,172

Mittel.

$C = 24,548$

$H = 1,224$.

Bleibestimmung.

Genommene Substanz in Grm.	=	0,2864 . . .	0,337 . . .	0,460
Gefunden PbO	=	0,167 . . .	0,197 . . .	0,273
%	=	58,25 . . .	58,46 . . .	58,60

Mittel = 58,440.

Dieser Zusammensetzung entspricht nahe die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ $2PbO$, wie folgende Berechnung ergibt:

			In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{15 \cdot 12}$	=	180	24,040	24,548
H_{10}	=	10	1,336	1,224
$O_{7 \cdot 16}$	=	112	14,944	—
$2PbO$	=	446,8	59,680	58,440
		748,8	100,000.	

Die ausgeführten Versuche lassen es kaum zweifelhaft, dass man von der aus Wasser auskrystallisirten Verbindung $C_{15}H_{14}O_9$ noch ein zweites hellgelbes Bleisalz des Morins erhält und zwar von der Formel $= C_{15}H_{12}O_8PbO$, wenn man die Fällung kalt vornimmt und einen Ueberschuss des Bleies vermeidet, also die Bleilösung zur Morinlösung behutsam eingiesst; allein es ist schwierig dasselbe rein darzustellen, indem sich leicht demselben die orangerothe Verbindung $C_{15}H_{10}O_7 2PbO$ beimischt. Wenigstens wurden durch die Analysen Resultate erhalten, welche diese Ansicht unterstützen, indem sich nach diesen ergab $C = 31—32$ %, $H = 1,9—2$ %, PbO = 42—46 %. Die Berechnung hingegen verlangt:

			In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{15 \cdot 12}$	=	180	33,124	31—32 %
H_{12}	=	12	2,208	1,9—2
$O_{8 \cdot 16}$	=	128	23,556	—
PbO	=	223,4	41,112	42—46 %
		543,4	100,000	

R. Wagner beschreibt das Morin-Blei als hellgelben Niederschlag mit einem gefundenen Bleioxydgehalte von 44,1—47,2 %. Zur Dar-

stellung der orangerothen Bleiverbindung des Morins von der Zusammensetzung $C_{15} H_{10} O_7$ 2PbO ist es deshalb unerlässlich die weingeistige Morinlösung in die überschüssige weingeistige Bleizuckerlösung einzugiessen und den gebildeten Niederschlag längere Zeit der Temperatur des fast kochenden Wasserbades auszusetzen, denn derselbe ist nach der Fällung lange mit hellgelben Punkten durchsetzt und seine Farbe wird erst nach längerem Erhitzen gleichartig. Das Morin scheint zweibasischer Natur zu sein und lassen sich die durch die Analyse gewonnenen Resultate durch nachstehende empirische Formeln ausdrücken:

$C_{15} H_{10} O_7$ Morin bei 100° C. getr.
$C_{15} H_{10} O_7 H_2O$. Durch weingeistige Kalilösung.
$C_{15} H_{10} O_7 2(H_2O)$. Neben Schwefelsäure getrocknet.
$C_{15} H_{12} O_8$, PbO eigelbes Bleisalz des Morins.
$C_{15} H_{10} O_7$ 2PbO orangerothes Bleisalz des Morins.

B. Maclurin.

Das aus der Kochsalzlösung auskrystallisirte Maclurin sammelt man auf einem Filter, wascht es mit einer Kochsalzlösung von 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 1 Vol. Wasser mehrmals aus und krystallisirt es darauf öfter aus heissem Wasser um. Da dasselbe verhältnissmässig langsam aus Wasser auskrystallisirt, so lässt man zweckmässig die heissen Lösungen fast völlig erkalten und filtrirt sie darauf, denn es scheidet sich aus der Flüssigkeit während des Erkaltens stets in geringer Menge in schillernden Häutchen eine bräunliche Masse ab, welche in kaltem Wasser kaum löslich ist, leichter hingegen von heissem aufgenommen wird, und dadurch den Lösungen des Maclurins meist eine dunkelgelbe Farbe ertheilt. In reinem Zustande erscheinen die Lösungen fast strohgelb, und es scheiden sich daraus bei längerem Stehen feine lichtgelbe reine Krystalle aus. Ein Zusatz von Kochsalzlösung mindert die Löslichkeit des Maclurins in Wasser und fördert die Krystallisation. Man sammelt schliesslich die Krystalle auf einem Filter, wascht mit destillirtem Wasser ab, lässt das anhängende Wasser durch Auflegen des Filters auf Fliesspapier völlig aufsaugen und trocknet zuletzt das Präparat durch längeres Verweilen neben Schwefelsäure unter dem Exsiccator. Die Resultate der von verschiedenen Proben ausgeführten Untersuchung waren nachstehende:

Reihe I.

Genommene Substanz		I.	II.	III.	IV.	V.
in Grm.	=	0,275	0,226	0,322	0,295	0,319
Gefunden CO_2	=	0,560	0,460	0,658	0,598	0,648
C	=	0,153	0,1255	0,1795	0,1631	0,1768
%	=	55,65	55,531	55,746	55,300	55,424
Gefunden H_2O	=	0,103	0,083	0,122	0,106	0,116
H_2	=	0,0115	0,0092	0,0136	0,0118	0,013
%	=	4,182	4,080	4,224	4,000	4,075

Reihe II.

Genommene Substanz		VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
in Grm.	=	0,341	0,263	0,254	0,222	0,209
Gefunden CO_2	=	0,693	0,538	0,521	0,454	0,427
C	=	0,189	0,1468	0,1421	0,124	0,1165
%	=	55,425	55,820	55,95	55,860	55,739
Gefunden H_2O	=	0,120	0,100	0,092	0,081	0,076
H_2	=	0,014	0,0112	0,0102	0,009	0,0085
%	=	4,106	4,260	4,016	4,060	4,067

Mittel.

$C = 55,645.$

$H = 4,107.$

Die Mengen 1—3 und 4—6 und 7—10 stammen von verschiedenen Proben Maclurin.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $= C_{15} H_{12} O_8$ wie nachstehende Berechnung ergibt:

			In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{15 \cdot 12}$	=	180	56,25	55,645
H_{12}	=	12	3,750	4,107
$O_{8 \cdot 16}$	=	128	—	—
		320		

Beim Trocknen bis auf 120—130° C. zeigen die neben Schwefelsäure getrockneten Krystalle des Maclurins einen Gewichtsverlust von nahe 6,00 % wie nachstehende Resultate ergeben:

Genommene Substanz in Grm.	=	0,793	0,655
Nach dem Trocknen	=	0,746	0,616
Differenz	=	0,047	0,039
%	=	5,940	5,96.

Das bei 120—130° C. getrocknete Maclurin ergab nachstehende Zusammensetzung:

Genommene Substanz in Grm.	=	0,220	0,222
Gefunden CO_2	=	0,479	0,478
C	=	0,1307	0,1304
%	=	59,409	58,80
Gefunden H_2O	=	0,066	0,064
H_2	=	0,0074	0,0071
%	=	3,364	3,200.

Mittel.

C = 59,104

H = 3,282.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel = $C_{15}H_{10}O_7$, wie nachstehende Berechnung ergibt:

		In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{15} \cdot 12$	= 180	59,602	59,104
H_{10}	= 10	3,311	3,282
$O_7 \cdot 16$	= 112	—	—
	302		

Der Gewichtsverlust beim Trocknen berechnet sich aus der Formel $C_{15}H_{12}O_8$ = 5,625 %, welches Resultat mit der oben gefundenen Zahl befriedigend übereinstimmt.

Zur Untersuchung über die Zusammensetzung des Bleisalzes des Maclurins wurde die weingeistige Lösung desselben in eine heisse weingeistige Lösung von Bleizucker mit der Vorsicht eingegossen, dass der Bleizucker im Ueberschuss blieb. Die eigelbe Fällung ward auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, dann der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, hier mit heissem Weingeist gut ausgewaschen, erst auf Fliesspapier, darauf neben Schwefelsäure und zuletzt bei 100° C. getrocknet. Die zur Analyse verwendeten Mengen des nachstehenden Bleisalzes a und b stammen von zwei verschiedenen Proben Maclurins, zu verschiedenen Zeiten bereitet. Ihre Uebereinstimmung spricht für die Reinheit des genommenen Maclurins, wie ferner für die constante Zusammensetzung des nach Angabe dargestellten Bleisalzes.

		a.			b.		
Genommene Substanz in Grm.	=	0,676	0,691	0,761	1,269	1,128	1,000
Gefunden CO_2	=	0,463	0,466	0,517	0,849	0,768	0,679

Gefunden C	=	0,1263	0,1271	0,141	0,2316	0,2095	0,1852
%	=	18,684	18,394	18,530	18,250	18,661	18,520
Gefunden H_2O	=	0,069	0,072	0,076	0,110	0,102	0,093
H_2	=	0,0077	0,008	0,0085	0,0122	0,0114	0,010
%	=	1,14	1,14	1,12	0,962	1,010	1,000

Mittel.

$C = 18,507$

$H = 1,062.$

Bleibestimmung.

		a.			b.		
Genommene Substanz	=	0,330	0,382	0,432	0,597	0,673	0,604
Gefunden PbO	=	0,227	0,262	0,296	0,411	0,463	0,416
%	=	68,821	68,600	68,520	68,85	68,797	68,874

Mittel.

$PbO = 68,744.$

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $= C_{15} H_{10} O_7 3PbO$, wie folgende Berechnung ergibt:

			In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{15 \cdot 12}$	=	180	18,515	18,507
H_{10}	=	10	1,029	1.062
$O_{7 \cdot 16}$	=	112	11,520	—
$3PbO$	=	670,2	68,936	68,744.
		972,2	100,000.	

Die wässrige Lösung des Maclurins gibt mit Alkaloiden, Leimlösung und Eiweiss Fällungen, schwieriger, wenn seine Lösung verdünnt oder freie Essigsäure vorhanden ist. Gegen Corium verhält es sich indifferent und trägt somit weniger den Character einer Gerbsäure, weshalb ich den Namen Maclurin zur Zeit zutreffender finde. Ich gedenke später über das Maclurin noch weitere Mittheilungen zu bringen, denn die heute mir zu Gebote stehende Menge desselben ist zu gering, um die Versuche mit Erfolg fortzusetzen.

C. Moringerbsäure.

Die Gewinnung derselben ist bereits im Eingange dieser Arbeit unter C. angegeben. Ihre wässrige Auflösung trocknet neben Schwefelsäure zu einer amorphen braungelben glänzenden Masse aus, welche zerrieben ein rothbraunes, sich leicht wieder in Wasser lösendes Pulver vorstellt. Sie

fällt in wässriger Verflüssigung Brechweinstein, Eiweiss, Leim und Alkaloide, gibt mit essigsaurem Blei einen röthlichweissen, mit essigsaurem Eisen einen braunschwarzen Niederschlag. Aufgeschwelltes Corium entfärbt ihre Auflösung fast vollständig. Beim Erhitzen unter 100° C. erweicht sie und erstarrt wieder beim Erkalten zu einer leicht zerreiblichen Masse ohne sonst bemerkbare Veränderung. In zugeschmolzenen Röhren dauernd auf 110° C. im Kochsalzbade erhitzt dunkelt ihre wässrige Auflösung und setzt einen braunen amorphen in Wasser unlöslichen Niederschlag ab, den man von ähnlicher Beschaffenheit auch im Gelbholz-Extracte selbst findet. Die feingeriebene mehrere Wochen neben Schwefelsäure aufgestellte Substanz lieferte bei der Analyse nachstehende Ergebnisse:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Genommene Substanz in Grm. =	0,801	0,513	0,445	0,502	0,350	0,387	0,316
Gefunden CO_2 =	1,750	1,111	0,964	1,081	0,757	0,839	0,690
C =	0,478	0,303	0,263	0,295	0,2065	0,2289	0,1882
% =	59,675	59,065	59,101	59,00	59,00	59,121	59,557
Gefunden H_2O =	0,310	0,199	0,166	0,185	0,131	0,143	0,119
H_2 =	0,0345	0,0221	0,0185	0,0206	0,0146	0,016	0,01322
% =	4,307	4,308	4,160	4,104	4,171	4,134	4,184.

Mittel.

$C = 59,216$

$H = 4,196.$

Diese Zusammensetzung entspricht nahe der Formel $= C_{15} H_{12} O_7$, wie nachstehende Berechnung ergibt:

		In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{15 \cdot 12}$	= 180	59,210	59,216
H_{12}	= 12	3,948	4,196
$O_{7 \cdot 16}$	= 112	36,842	—
	304	100,000.	

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Bleisalzes wurde die weingeistige Lösung der Moringerbsäure in die heisse weingeistige Bleizuckerlösung eingegossen, der Niederschlag nach längerem Verweilen auf dem heissen Wasserbade auf einem Filter gesammelt und mit heissem Weingeist gut ausgewaschen. Die ablaufende Lösung war bräunlich gefärbt, indem der Niederschlag theils durch die freigewordene Essigsäure aufgenommen wurde, theils auch für sich im Weingeist etwas löslich ist. Auch

dieser Theil des Bleisalzes wurde durch Abziehen des Weingeistes bis zu $^1/_3$ seines anfänglichen Volumens gewonnen und der Analyse, wie nachstehend folgt, unterworfen. Der bei 100° C. getrocknete Bleiniederschlag führt auf beifolgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV. in Weingeist löslicher Theil.
Genommene Substanz in Grm. =	0,9556	0,646	0,653	0,941
Gefunden CO_2 =	0,752	0,510	0,516	0,745
C =	0,2051	0,1391	0,1408	0,2032
% =	21,470	21,540	21,58	21,595
Gefunden H_2O =	0,107	0,071	0,072	0,104
H_2 =	0,012	0,008	0,008	0,0116
% =	1,350	1,240	1,224	1,231.

Mittel.

C = 21,546

H = 1,261.

Bleibestimmung.

Genommene Substanz in Grm. =	0,510	0,542	0,695	0,767
Gefunden PbO =	0.328	0,349	0,442	0,492
% =	64,314	64,391	64,060	64,150

Mittel = 64,229.

Diese Zusammensetzung entspricht nahe der Formel = 2 $(C_{15} H_{12} O_7)$ 5PbO, wie nachstehende Berechnung ergibt:

		In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{30} \cdot 12$	= 360	20,88	21,546
H_{24}	= 24	1,39	1,261
$O_{14} \cdot 16$	= 224	12,98	—
5PbO	= 1117,0	64,75	64,229
	1725.0		

Die Uebereinstimmung der Bleiverbindung IV. in weingeistiger Lösung mit dem im Weingeist unlöslichen Rückstande I—III. lässt die Reinheit der analysirten Substanz vermuthen. Die hier mit Moringerbsäure bezeichnete Verbindung unterscheidet sich von dem Maclurin nach der Analyse nur durch den Mehrgehalt von 1 At. Sauerstoff denn

$$\begin{array}{ll} \text{Maclurin} & = C_{15} H_{12} O_8 \\ - \text{Moringerbsäure} & = \underline{C_{15} H_{12} O_7} \\ & \qquad\qquad O \end{array}$$

so dass man das Maclurin als ein Oxydationsproduct der Moringerbsäure ansehen könnte. Die Möglichkeit wäre jedoch nicht ausgeschlossen, dass

die Moringerbsäure durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Maclurin überginge und der Moringerbsäure die Formel = $Є_{15}H_{10}Θ_7$ zukäme oder = $2(Є_{15}H_{10}Θ_7) + 2H_2Θ = 2(Є_{15}H_{12}Θ_8)$, nach welcher Anschauung das Bleisalz der Moringerbsäure alsdann der Formel entspräche = $2(Є_{15}H_{10}Θ_7)\,5PbΘ$, die verlangt Є = 20,918, H = 1,16, PbΘ = 64,904 und welche berechnete procentische Zusammensetzung mit dem Ergebnisse der Analyse nahe zusammenfiele. Der unternommene Versuch die Lösung der Moringerbsäure in zugeschmolzenen Glasröhren bei einer Temperatur von 110° C. in Maclurin überzuführen hatte bis heute nicht das gewünschte Ergebniss geliefert und muss weiteren Prüfungen überlassen bleiben. Da ich Proben der Moringerbsäure einer weiteren Reinigung unterworfen habe, werde ich nach deren Austrocknung neben Schwefelsäure auch diese Versuche nochmals aufnehmen.

Wenn ich jedoch im Eingange dieser Mittheilung die Vermuthung aussprach, dass die Körper des Gelbholzes gleich denen des Catechus den gemeinschaftlichen Kohlenstoffkern $Є_{15}$ enthalten möchten, gerade im Hinblick auf die Bildung von Brenzcatechin bei der trockenen Destillation derselben, so glaube ich in dieser Beziehung jenen Ausspruch durch die hier niedergelegten analytischen Resultate nicht ohne Stütze gelassen zu haben.

Frankfurt a. M., Februar 1875.

Zum Nachweis und zur Bestimmung der salpetrigen Säure in natürlichen Gewässern und anderen sehr verdünnten Lösungen derselben.

Von

P. C. Plugge,

Assistent am physiologischen Laboratorium in Gröningen.

A. Eine Reaction auf salpetrige Säure.

In dieser Zeitschrift 11, 173 habe ich eine neue Reaction auf Carbolsäure bekannt gemacht; ich setzte zu einer sehr verdünnten Lösung dieses Körpers salpetrige Säure enthaltendes salpetersaures Quecksilberoxydul, kochte und beobachtete eine rothe Farbe.

Da nun eine Lösung von Carbolsäure beim Kochen mit reinem salpetersaurem Quecksilberoxydul ganz farblos bleibt, aber bei Zusatz von

einer Spur salpetriger Säure intensiv roth gefärbt wird, meinte ich, es könnte diese Färbung auch als eine Reaction auf salpetrige Säure angewendet werden.

Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist viel geringer als die mit Jodkaliumstärke und Schwefelsäure, wie aus einer vorläufigen Prüfung hervorging. Da sie jedoch nicht beeinträchtigt wird durch andere Stoffe, wie Ozon, Wasserstoffperoxyd, Chlor u. s. w., hielt ich es für wünschenswerth, die Empfindlichkeit der Reaction näher zu prüfen. Ausserdem war die Zuverlässigkeit der Reaction auf salpetrige Säure mittelst Jodkaliumstärke und Schwefelsäure durch die Mittheilungen von Aeby*), Kämmerer**) und Fischer***) geschwächt worden. Es war mir beim Anfang meiner Untersuchung noch unbekannt, dass die Einwände genannter Autoren unbegründet waren, wie es später Gratama†) dargethan hat.

Um die Grenze der Empfindlichkeit dieser Reaction zu prüfen, wurden Mischungen von Carbolsäure und salpetersaurem Quecksilberoxydul in verschiedenen Verhältnissen mit einer titrirten $KN\Theta_2$-Lösung, jedesmal während einer gleichen Anzahl von Minuten gekocht. Ich meine schliesslich folgende Methode empfehlen zu können, um kleine Mengen salpetriger Säure nachzuweisen. Man mischt in einem Kolben 5 CC. concentrirte $Hg_2(N\Theta_3)^2$-Lösung, 5 CC. Carbolsäure-Lösung (1 : 100) und 15 CC. destillirtes Wasser. Diese Mischung erhitzt man zum Kochen (man hat dabei zu beachten, dass die Flüssigkeit ganz farblos bleiben muss) und setzt 125 à 150 CC. von der Lösung zu, die man auf salpetrige Säure prüfen will. Bei ganz verdünnten Lösungen fand ich es zweckmässig, den Inhalt des Kolbens in ein ziemlich weites Cylinderglas überzugiessen. Die Farbe beobachtet man dann am besten, indem man das Glas auf einen weissen Bogen stellt. In dieser Weise gelang es mir noch Reaction zu beobachten selbst in Lösungen, die ein Thl. $N_2\Theta_3$ auf 700,000 Thl. Wasser enthielten; bei dieser Concentration ist aber die Farbe so schwach, dass in vielen Fällen Zweifel bleiben würde. Man kann also die Grenze der Empfindlichkeit setzen bei einer Verdünnung von 1 Thl. $N_2\Theta_3$ auf 500,000 Thl. Wasser. Wie man sieht ist die Empfindlichkeit viel geringer als diejenige der Reaction mittelst Jodkaliumstärke und Schwefelsäure, die man zu 1 Thl. $N_2\Theta_3$ auf 10,000000 Thl. Wasser setzen kann.

---

*) Diese Zeitschrift. **12**, 370.

) Diese Zeitschrift. **12, 377.

***) Dingler's polytechn. Journal **212**, 404.

†) Diese Zeitschrift. **14**, 72.

Um näher zu prüfen, ob man diese Reaction auch anwenden könnte zu einer colorimetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure, wurden 150 CC. $KN\Theta_2$-Lösung mit verschiedenem Gehalt an $N_2\Theta_3$ mit der oben genannten Menge des Reagens eine gleiche Anzahl Minuten gekocht. Die gekochten Flüssigkeiten wurden jedesmal in Glascylinder von gleichen Durchmessern übergegossen und die Farbe beobachtet, nachdem die Mischung erkaltet war.

Die Lösungen, die auf 100,000 Thl. Wasser 4, 3, 2, 1, 0,5 und 0,25 Thl. $N_2\Theta_3$ enthielten, färbten sich nachdem sie so behandelt waren proportional der Menge $N_2\Theta_3$. Die Flüssigkeiten, welche dieselbe Menge salpetrige Säure enthalten, färben sich aber nicht immer eben so stark; die Unterschiede sind zwar sehr gering, aber sie machen doch die Methode ungeeignet zu einer genauen quantitativen Bestimmung.

Allein in solchen Fällen, wo neben der salpetrigen Säure Stoffe anwesend sind, die die Reaction mit Jodkaliumstärke unzuverlässig, und auch eine Bestimmung mit Chamäleonlösung ungenau machen, würde man diese Methode anwenden können. Die Resultate sind natürlicher Weise nur annähernde. Die Prüfungsweise ist ausserdem nur anzuwenden für Lösungen, welche nicht weniger als 1 Thl. $N_2\Theta_3$ auf 500,000 Thl. Wasser enthalten; sie kann also, ausser seltenen Ausnahmen, nicht angewendet werden bei der Untersuchung von Trinkwassern.

Man kann die Färbung der Carbolsäure mittelst $N_2\Theta_3$ enthaltenden $Hg_2(N\Theta_3)^2$-Lösung noch in viel mehr Fällen als qualitatives Reagens auf salpetrige Säure anwenden, wenn man ausserdem Gebrauch macht von der Methode von Fresenius*) d. h. wenn man 200 à 250 CC. der zu prüfenden Lösung zuerst mit Essigsäure destillirt. Die ersten 10—20 CC. Destillat enthalten dann nach Fresenius die grösste Menge salpetrige Säure. Dass die grösste Menge der salpetrigen Säure im ersten Theil des Destillats anwesend ist, geht auch aus den folgenden Versuchen hervor:

a) 250 CC. verdünnte $KN\Theta_2$-Lösung, welche 6,427 Milligr. $N_2\Theta_3$ enthielten, wurden mit einigen Tropfen Schwefelsäure destillirt, 125 CC. Destillat wurden in drei Portionen gesammelt.

1)	50 CC. Destillat	enthielten	2,490	Milligr.	$N_2\Theta_3$.
2)	50 «	«	0,361	«	«
3)	25 «	«	0,150	«	«

*) Diese Zeitschrift. 12, 427.

b) Bei diesem Versuche wurden 250 CC. derselben Lösung mit Essigsäure angesäuert und auf gleiche Weise destillirt:

1) 50 CC. Destillat enthielten 3,539 Milligr. $N_2\Theta_3$.
2) 50 « « « 1,001 « «
3) 25 « « « 0,233 « «

Beim Versuch a verhält sich die Concentration der ersten 50 CC. Destillat zur Concentration der ursprünglichen Flüssigkeit wie 1,94 : 1. Beim Versuch b ist dieses Verhältniss 2,75 : 1.*)

Die Concentration wird also durch die Destillation dieser ziemlich starken Lösungen 2 bis 3 mal grösser für die ersten 50 CC.

Wenn man nur 10—20 CC. abdestillirt und ausserdem die ursprüngliche Lösung mehr verdünnt ist, wird sich dieses Verhältniss noch viel günstiger zeigen. Ich habe nun mit Anwendung dieser Destillationsmethode gefunden, dass man die $N_2\Theta_3$ mittelst Carbolsäure und Mercuro-Nitrat noch nachweisen kann in Lösungen, welche ursprünglich nur 0,05 Thl. auf 100,000 Wasser enthalten.

B. Destillation verdünnter Lösungen von salpetriger Säure mit Essigsäure.

In Dingler's polytechn. Journal **212**, 404, findet man eine Mittheilung von Ferdinand Fischer (Bestimmung der salpetrigen Säure im Trinkwasser), worin er die bekannte Thatsache beweist, dass die Methode von Kubel**) zur Bestimmung der salpetrigen Säure in Trinkwassern nicht angewendet werden darf bei Anwesenheit von leicht zersetzlichen organischen Stoffen. Zum Schlusse sagt Fischer: «Die von Fresenius empfohlene Destillation mit Essigsäure gibt dagegen sehr gute Resultate.«

Er behauptet also (was von Fresenius allerdings nicht gesagt ist), dass die Destillations-Methode sich eignet zur quantitativen Bestimmung von salpetriger Säure in Trinkwassern.

Diese Behauptung stützt er mit den Resultaten von einigen Versuchen. Diese Versuche sollten beweisen, dass bei der Destillation von reiner $KN\Theta_2$-Lösung mit Essigsäure die salpetrige Säure vollkommen, oder nahezu vollkommen ausgetrieben wird.

*) Es wird sich später zeigen, wie der Unterschied in diesen Verhältnissen zu erklären ist.

**) Kubel bestimmte bekanntlich die salpetrige Säure mittelst Chamäleon-Lösung in der mit Schwefelsäure schwach sauer gemachten Flüssigkeit. Kubel-Tiemann. „Anleitung zur Untersuchung von Wasser.“ Braunschweig 1874. S. 75.

Die Versuche sind folgende:

Fischer nahm 200 CC. einer Lösung von reinem KNO_2, säuerte an mit Essigsäure, destillirte ± 100 CC. Flüssigkeit ab, und bestimmte darin die salpetrige Säure mittelst einer titrirten Lösung von Kaliumhypermanganat. Er fand folgendes:

Versuch.	KNO_2 in der ursprüngl. Flüssigkeit.	Im Destillate.	Verlust.
1.	3,859 Mllgr. KNO_2.	3,825 Mllgr. KNO_2.	0,034 Mllgr. KNO_2.
2.	0.425 « «	0,383 « «	0,042 « «
3.	7.539 « «	7.089 « «	0,450 « «

Die Verluste sind zu gross, als dass die Methode eine quantitativ zulässige sei, dies zeigt sich besser, wenn man die Verluste in Procenten ausdrückt. Ich gebe im Folgenden bei meinen Versuchen nicht die Menge KNO_2, sondern diejenige von N_2O_3 an. Um nun die Versuche Fischer's mit den meinigen vergleichen zu können, habe ich die Quantität KNO_2 in N_2O_3 umgerechnet.

Folgende Tabelle enthält nun die Resultate Fischer's; in der vierten Spalte sind die Verluste N_2O_3 in Procenten angegeben:

Versuch.	N_2O_3 in der ursprüngl. Flüssigkeit.	Im Destillate.	Verlust.	Verlust in Proc.
1.	1,720 Mllgr. N_2O_3	1,71 Mllgr. N_2O_3	0,01 Mllgr.	0,58 %
2.	0,184 « «	0,171 « «	0,013 «	7,07 «
3.	3,370 « «	3,169 « «	0,201 «	5,96 «

Man sieht also aus dieser Tabelle auch, dass der Verlust nicht in einem bestimmten Verhältniss zur ursprünglichen Menge der salpetrigen Säure steht. Dies ist in Widerspruch mit der Behauptung Fresenius (l. c.), dass der Verlust zunehmen würde mit der Menge N_2O_3 in der ursprünglichen Flüssigkeit. Obgleich ich die Behauptung von Fresenius als allgemeine Regel unterschreiben kann, so gibt es doch Ausnahmen. Dies zeigt sich selbst in den Versuchen II und III von Fresenius. Man sieht dies am deutlichsten, wenn man den Verlust in Procenten angibt.

Versuch.	In der ursprüngl. Flüssigkeit.	Im Destillate.	Verlust.	Verlust in Proc.
I.	1,59 Mllgr. N_2O_3.	1,46 Mllgr. N_2O_3.	0,13 Mllgr. N_2O_3.	8,18 %
II.	3,40 « «	2,60 « «	0,80 « «	23,53 «
III.	6,40 « «	5.30 « «	1,10 « «	17,18 «
IV.	11,50 « «	6,70 « «	4,80 « «	41,74 «

Ich habe nun eine grosse Anzahl Versuche vorgenommen zur Be-

stimmung des Verlustes an $N_2\Theta_3$ bei der Destillation von Lösungen mit bestimmtem Gehalt an $KN\Theta_2$.

250 CC. einer solchen Lösung wurden mit Essigsäure angesäuert und dann 125 oder 150 CC. abdestillirt. Es wurde jedesmal in der ursprünglichen Flüssigkeit und im Destillat die $N_2\Theta_3$ mit titrirter Chamäleon-Lösung bestimmt nach der Methode von Kubel.

A.

Versuch.	$N_2\Theta_3$ in 250 CC. Lösung.	$N_2\Theta_3$ in 125 CC. Destillat.	Verlust.	Verlust in Proc.
I.	0,981 Mllgr.	0,759 Mllgr.	0,222 Mllgr.	22,62 %
II.	1,362 «	1,192 «	0,170 «	12,50 «
III.	6,427 «	4,873 «	1,544 «	24,00 «

Der Verlust bei Versuch II ist, wie man sieht, kleiner als bei Versuch I; es steht also auch hier der Verlust nicht in einem bestimmten Verhältniss zur ursprünglichen Quantität $N_2\Theta_3$. Dagegen wird durch die folgenden Versuche die Behauptung von Fresenius «steigert man die Concentration, so nimmt auch der Verlust zu« bestätigt.

B.

Versuch.	$N_2\Theta_3$ in 250 CC. Lösung.	$N_2\Theta_3$ in 150 CC. Destillat.	Verlust.	Verlust in Proc.
I.	0,3744 Mllgr.	0,4038 Mllgr.	+ 0,0294 Mllgr.	+ 7,85 %
II.	0,5855 «	0,5745 «	0,0110 «	1,88 «
III.	0,9328 «	0,8588 «	0,0740 «	7,93 «
IV.	3,3448 «	2,8323 «	0,5125 «	15,32 «
V.	5,1982 «	3,8735 «	1,3247 «	25,47 «
VI.	6,7505 «	4,7860 «	1,9646 «	29,10 «

Bei diesen Versuchen fand also ein grosser Verlust an $N_2\Theta_3$ statt; ich wiederholte nun die Versuche, indem ich statt Essigsäure Schwefelsäure bei der Destillation benutzte.

Da nun Kämmerer*) behauptet, dass Nitrate bei Anwesenheit von organischen Stoffen und Schwefelsäure zu Nitriten reducirt werden, und beide sich in Trinkwassern vorfinden, habe ich vorher einige Versuche zur Prüfung dieser Behauptung vorgenommen. Dies war um so mehr nothwendig, da solch eine Reduction, wenn sie überhaupt stattfindet, wahrscheinlich bei der Erhitzung (also auch bei der Destillation) noch stärker hervortreten würde.

*) Diese Zeitschrift 12, 377.

Die Experimente sind folgende:

a. Ich löste 1 Grm. reines $KN\Theta_3$ in 300 CC. destillirtem Wasser und setzte 1 Grm. Traubenzucker und $^1/_2$ Grm. Pepton zu. Diese Flüssigkeit gab in der Kälte nach 24 Stunden keine Reaction mit Jodkaliumstärke und Schwefelsäure.

b. 300 CC. dieser Mischung wurden nach Hinzufügung von 2 Grm. Schwefelsäure destillirt. Weder die ersten Tropfen des Destillats, noch die weiter abdestillirten 90 CC. Flüssigkeit gaben einige Färbung mit dem obengenannten Reagens.

c. Es wurde 1 Grm. $(NH_4)N\Theta_3$, 1 Grm. Traubenzucker und $^1/_2$ Grm. Pepton in 300 CC. Wasser gelöst, diese Mischung mit 2 Grm. Schwefelsäure destillirt gab im Destillat keine Reaction auf salpetrige Säure.

Es geht also aus diesen Versuchen in Verbindung mit denjenigen von Gratama hervor, dass die behauptete Desoxydation der Nitrate nicht stattfindet. Sie zeigen also, dass man auch bei der Destillation mit Schwefelsäure keine Fehler durch obengenannte Reduction zu fürchten hat.

Die Resultate, erhalten bei der Destillation von $KN\Theta_2$-Lösungen mit Schwefelsäure, findet man in den folgenden Tabellen.

C.

Versuch.	$N_2\Theta_3$ in 250 CC. Lösung.	$N_2\Theta_3$ in 125 CC. Destillat.	Verlust.	Verlust in Proc.
I.	0,981 Mllgr.	0,711 Mllgr.	0,270 Mllgr.	27,52 %
II.	6,271 «	3,532 «	2,739 «	43,45 «
III.	6,427 «	3,0017 «	3,425 «	53,20 «
IV.	6,676 «	3,640 «	3,036 «	45,47 «

D.

Versuch.	$N_2\Theta_3$ in 250 CC. Lösung.	$N_2\Theta_3$ in 150 CC. Destillat.	Verlust.	Verlust in Proc.
I.	0,3744 Mllgr.	0,3356 Mllgr.	0,0388 Mllgr.	10,33 %
II.	0,5855 «	0,5174 «	0,0681 «	11,63 «
III.	0,9328 «	0,8105 «	0,1123 «	12,04 «
IV.	2,8680 «	2,0076 «	0,8604 «	30,00 «
V.	5,1982 «	3,2423 «	1,9559 «	37,62 «
VI.	6,7505 «	3,2623 «	3,4882 «	51,67 «

Vergleicht man die Resultate dieser Untersuchung, so bemerkt man,

dass man bei der Destillation mit Essigsäure weniger Verlust hat, als bei der mit Schwefelsäure.

Man findet also:

Reihe		Versuch		Mit					
Reihe	A.	Versuch	I.	Mit	0,981	Mllgr.	$N_2\Theta_3$	22,62 %	Verlust.
«	C.	«	I.	«	«	«	«	27,52 «	«
«	B.	«	I.	«	0,3744	«	«	7,85 «	(Zu viel)
«	D.	«	I.	«	«	«	«	10,33 «	Verlust.
«	B.	«	II.	«	0,5855	«	«	1,88 «	«
«	D.	«	II.	«	«	«	«	11,63 «	«
«	B.	«	III.	«	0,9328	«	«	7,93 «	«
«	D.	«	III.	«	«	«	«	12,04 «	«
«	B.	«	V.	«	5,1982	«	«	25,47 «	«
«	D.	«	V.	«	»	«	«	37,67 «	«

Der Rückstand der Destillation gibt mit Jodzinkstärke und Schwefelsäure gewöhnlich keine oder nur äussert schwache Reaction. Man kann also diesen grossen Unterschied nicht dem Umstande zuschreiben, dass die Essigsäure besser fähig ist die salpetrige Säure aus ihren Verbindungen zu vertreiben, als die Schwefelsäure; ja a priori würde man erwarten, dass die Schwefelsäure dies besser könnte. Ich meine die wahrscheinlichste Ursache dieses Unterschiedes sei, dass bei der Destillation nicht allein die salpetrige Säure übergeht, sondern auch noch andere Stoffe, die von Kaliumhypermanganat oxydirt werden.

Hierbei zeigen sich zwei Möglichkeiten, entweder die Essigsäure selbst geht über und wird von $KMn\Theta_4$ oxydirt oder die Verunreinigungen der käuflichen Essigsäure gehen mit über und werden oxydirt. Man würde also dann mehr Chamäleon-Lösung gebrauchen, als zur Oxydation der $N_2\Theta_3$ nöthig ist.

Es wurde also untersucht 1) ob die Essigsäure bei der Destillation von solchen verdünnten Lösungen mit übergeht, 2) ob sie von Kaliumpermanganat oxydirt wird.

Ich setzte zu dem Zwecke zu 250 CC. Wasser $2^1/_2$ Gramm Essigsäure zu, und destillirte 150 CC. Flüssigkeit ab. Mit Hülfe einer titrirten Natronlauge wurde nachgewiesen, dass wirklich Essigsäure überdestillirt, aber dass das Destillat viel weniger Essigsäure enthält als die ursprüngliche Flüssigkeit. Das Verhältniss der Concentration des Destillats zu der der ursprünglichen Lösung war 0,74 : 1.

Es wurden nun 250 CC. derselben verdünnten Lösung abdestillirt und 150 CC. Destillat mit $^1/_{100}$ Normal-Chamäleon-Lösung oxydirt; es

zeigte sich, dass 0,9 CC. mehr hinzugefügt waren, als bei dem Control-Versuch mit destillirtem Wasser und Eisenammonsulfat.

Einige weitere Versuche mit mehr concentrirten Lösungen von Essigsäure (ich wandte immer das käuflich reine Acidum aceticum glaciale der Apotheken an) zeigten, dass immer ein wenig der Chamäleon-Lösung von dieser Säure entfärbt wird.

Nach vielen Angaben*) wird die Essigsäure selbst von $K Mn O_4$ nicht oxydirt, ja es beruht sogar eine Methode darauf zur Bestimmung von Methylalkohol in Aethylalkohol: indem man beide Alkohole in die übereinstimmende Säure umwandelt und dann in der Lösung der Natronsalze die Ameisensäure mit Chamäleon-Lösung bestimmt**). Die Vermuthung lag also nahe, dass die angewandte Essigsäure verunreinigt sei durch leicht oxydirbare Stoffe.

Ich untersuchte darum die Essigsäure auf schwefelige Säure, Zucker, Aldehyd und empyreumatische Stoffe.

Die drei ersten Stoffe zeigten sich vollkommen abwesend. Bei dem gewöhnlichen Versuch auf Empyreuma, nämlich Uebersättigen mit Natroncarbonat und Kochen, konnte ich den Geruch nach Empyreuma nicht bemerken. Ich fand aber, dass die Essigsäure einen flüchtigen Stoff enthielt, der eine alkalische Kupferlösung stark reducirte. Ich hielt diesen Stoff für Empyreuma, und versuchte darum nach Anleitung einer Angabe Wittstein's***) die Essigsäure davon zu reinigen, indem ich sie mit thierischer Kohle schüttelte, filtrirte und destillirte.

Dieser Versuch gelang mir ausgezeichnet. Die so gereinigte Essigsäure reducirte selbst nach langem Kochen die alkalische Kupferlösung durchaus nicht, aber sie entfärbte noch Chamäleon-Lösung, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur der Flüssigkeit war. Dies zeigten die folgenden Versuche:

a. 3 CC. gereinigte Essigsäure wurden mit 100 CC. Wasser und 5 CC. Schwefelsäure (1 : 3) gemischt. Zu der Mischung setzte ich soviel Chamäleon-Lösung, dass die Flüssigkeit ganz roth gefärbt

*) So u. a. E. Merck. Ref. in dieser Zeitschrift 12, 332. H. Hager. Commentar z. Pharmac. Germanica 1, 30. E. Wolff und B. Hirsch. Die Prüfung der Arzneimittel S. 174 u. S. 206.

**) Siehe hierüber J. W. Gunning. „Scheikundige Bydragen". bl. 85. enz.

***) G. C. Wittstein. Anleitung zur Darstellung und Prüfung chemischer Präparate. 4. Aufl. S. 11.

war; nach einigen Minuten wurde mit Eisenammonsulfat zurück titrirt; die Temperatur der Flüssigkeit war 12° C.

Ich gebrauchte hierbei 1,7 CC. Chamäleon-Lösung mehr als beim Control-Versuch mit reinem Wasser. Die 1,7 CC. Chamäleon-Lösung wurden also gebraucht zur Oxydation der Säure.

b. Derselbe Versuch wurde mit denselben Quantitäten wiederholt bei einer Temperatur von 35 à 37° C. Ich gebrauchte hier 2,8 CC. Chamäleon-Lösung mehr als beim Control-Versuch.

c. Ich wiederholte nun diesen Versuch bei einer Temperatur von 70° C. und gebrauchte dabei 4,5 CC. Kaliumpermanganat-Lösung mehr.

Ich fand nun, dass die Menge der Chamäleon-Lösung, welche zur Oxydation der Säure gebraucht wird, nicht allein abhängig ist von der Temperatur, sondern auch von der Zeit, nach welcher zurücktitrirt wird, wie aus folgendem Versuch hervorgeht.

d. Dieselbe Mischung wie in a wurde mit einer abgemessenen Menge Chamäleon-Lösung stark roth gefärbt. Sie blieb 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen; darnach bestimmte ich die Menge $K\,Mn\,O_4$, welche reducirt war. Es zeigte sich, dass 9,75 CC. von der Permanganat-Lösung gebraucht waren.

Also wie aus Vergleichung mit Versuch a hervorgeht, 8 CC. mehr, als wenn direct zurücktitrirt war.

Ich wies aber folgender Weise nach, dass die chemisch reine Essigsäure von Kaliumhypermanganat-Lösung nicht oxydirt wird. Käufliches Acetas plumbicus depuratus wurde dreimal umkrystallisirt; die gesammelten Krystalle wurden gelöst in heissem Wasser und mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden gestanden hatte, wurde die obenstehende Flüssigkeit abgegossen. Aus zwei Bestimmungen, wobei ± 3 Grm. Essigsäure auf 100 CC. Wasser genommen waren, geht hervor, dass die reine Essigsäure keine Spur $K\,Mn\,O_4$ reducirt.

Ich hätte mich bei diesen Angaben kürzer fassen können, wenn ich nicht gerade die Absicht gehabt hätte, zu beweisen, wie schwierig es ist, die Essigsäure von den reducirenden Stoffen (Empyreuma?) vollkommen zu reinigen.

Da nun Fischer gar nicht spricht von einem möglichen Fehler durch Destillation mit Essigsäure und auch gar nicht angibt, dass er chemisch reine Essigsäure angewandt hat, scheint es mir doch, dass seine

besseren Resultate dem Gebrauch der gewöhnlichen, (d. h. Empyreuma haltigen) Essigsäure zugeschrieben werden müssen.

Wenn man die angegebenen Tabellen A, B, C und D vergleicht, so sieht man, dass der Verlust an salpetriger Säure ganz gross wird, besonders bei irgendwie grösseren Mengen derselben in der ursprünglichen Flüssigkeit.

Wie oben gesagt, kann man in der bei der Destillation zurückbleibenden Flüssigkeit keine oder nur eine äussert schwache Reaction mit Jodzinkstärke und Schwefelsäure erhalten.

Es lag nun auf der Hand zu untersuchen, in welchen Körper die salpetrige Säure, die in der Retorte zurückgeblieben war, verwandelt sei. Es war am wahrscheinlichsten, dass die salpetrige Säure in Salpetersäure verändert war. Diese Vermuthung entspricht auch, wie aus dem Folgenden hervorgeht, der Wahrheit.

a. 250 CC. $KN\Theta_2$-Lösung mit 6,676 Mllgr. $N_2\Theta_3$ wurden mit verdünnter Schwefelsäure destillirt; ich fand in 125 CC. 3,64 Mllgr. $N_2\Theta_3$. In der Retorte waren also zurückgeblieben 3,036 Mllgr. $N_2\Theta_3$. Der Rückstand der Destillation wurde in drei Portionen getheilt:

   1. 50 CC. gaben mit Jodzinkstärke und Schwefelsäure nach einer Stunde noch keine Reaction.
   2. 50 CC. wurden mit $KH\Theta$ neutralisirt und auf einem Wasserbade eingeengt zu 2 à 3 CC. Diese concentrirte Flüssigkeit gab die bekannte Reaction auf Salpetersäure mit $Fe_2(S\Theta_4)^3$ und Schwefelsäure, mit Brucin und mit Narcotin in Schwefelsäure.
   3. 25. CC. gemischt mit 50 CC. conc. Schwefelsäure entfärbten 13 CC. einer verdünnten nicht titrirten Indigo-Lösung.

b. Bei diesem zweiten Versuche gebrauchte ich eine titrirte Indigo-Lösung (3,2 CC. Indigo-Lösung = 1 Mllgr. $N_2\Theta_5$).

Es wurden von einer Mischung von 250 CC. $KN\Theta_2$-Lösung, mit 6,427 Mllgr. $N_2\Theta_3$ und verdünnter Schwefelsäure 125 CC. abdestillirt. Dieses Destillat enthielt 3,0017 Mllgr. $N_2\Theta_3$. Ein Theil des Rückstandes wurde gebraucht zur Bestimmung der $N_2\Theta_3$ die zurückgeblieben war; es zeigte sich, dass die 125 CC. 0,5474 Mllgr. $N_2\Theta_3$ enthielten. Es waren also 6,427 — 3,549 = 2,878 Mllgr. salpetrige Säure verwandelt in Salpetersäure.

Bei der Bestimmung der Salpetersäure mit Indigo-Lösung fand ich 2,95 Mllgr. $N_4\Theta_5$, also eine Menge, die nur wenig abwich von der theoretischen Quantität.

Bei der Anwendung der Destillationsmethode von Fresenius kann eine Verwechselung mit Wasserstoffperoxyd nicht leicht stattfinden, wie aus den folgenden Versuchen a und b hervorgeht. Ich fand dabei, dass bei der Destillation verdünnter wässeriger Lösungen dieses Stoffes wohl eine kleine Menge $H_2\Theta_2$ in das Destillat übergeht, dass aber die grösste Quantität in der Retorte zurückbleibt.

Ich benutzte bei diesen Bestimmungen des Wasserstoffperoxyds eine Chamäleon-Lösung und eine $^1/_{100}$ normale Eisenammonsulfat-Lösung (10 CC. Chamäleon-Lösung = 10,4 Eisenammonsulfat-Lösung). Ich destillirte die verdünnte Wasserstoffperoxyd-Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Wie in der zurückgebliebenen Flüssigkeit, so wurde auch im Destillat die Menge $H_2\Theta_2$ mit $KMn\Theta_4$ bestimmt.

a. 250 CC. einer verdünnten Lösung des Wasserstoffperoxyds entfärbten 26,4 CC. Chamäleon-Lösung.

250 CC. dieser Lösung wurden mit einigen Tropfen Schwefelsäure schwach sauer gemacht und destillirt. 125 CC. Destillat entfärbten 1,1 CC. $KMn\Theta_4$-Lösung. Die rückständigen 125 CC. Flüssigkeit entfärbten 23,3 CC.

b. 250 CC. einer mehr verdünnten Lösung des Wasserstoffperoxyds entfärbten 8,3 CC. der Permanganat-Lösung.

125 CC. Destillat entfärbten 0,6 CC.

125 CC. rückständige Flüssigkeit entfärbten 7,5 CC. Chamäleon-Lösung.

Aus diesen Versuchen folgt also, dass das Wasserstoffperoxyd in solchen verdünnten Lösungen, die mit Schwefelsäure angesäuert sind, selbst durch langes Kochen nicht zersetzt wird, und dass es also möglich ist, verdünnte Lösungen des Wasserstoffperoxyds durch Kochen zu concentriren.

Fassen wir kurz die Resultate des sub B Mitgetheilten zusammen:

1. Es ist unmöglich eine Bestimmungsmethode der salpetrigen Säure mit der Destillationsmethode von Fresenius zu verbinden, wie es Fischer vorgeschlagen hat.
2. Die käufliche reine Essigsäure enthält immer Stoffe, die bei der Destillation mit übergehen und von Kaliumhypermanganat-Lösung oxydirt werden; sie ist also nicht anwendbar bei Destillations-Ver-

suchen, wobei man die Absicht hat, die Menge der salpetrigen Säure nach Kubel zu bestimmen.

3. Die von Kämmerer behauptete Reduction der Nitrate ist gar kein Grund um bei der Destillation von verdünnten $N_2\Theta_3$-Lösungen die Essigsäure anstatt der Schwefelsäure zu gebrauchen.
4. Die Menge salpetrige Säure, welche bei der Destillation nicht mit übergeht, wird ganz oder wenigstens zum grössten Theile in Salpetersäure umgewandelt.

Gröningen, im Februar 1875.

Ueber die quantitative Bestimmung des Tellurs durch Trauben- und Invert-Zucker.

Von

Lad. Kastner.

Jedermann, der es einmal mit einem Tellurerze zu thun gehabt hat, wird es wohl nicht so leicht vergessen, welche Schwierigkeiten ihm die präcise Bestimmung des Tellurs bereitet hat. Denn einestheils ist die Scheidung des Tellurs von anderen Stoffen und die Reducirung der Tellur- und tellurigen Säure durch die schweflige Säure nach der jetzigen Methode eine äusserst zeitraubende, anderntheils auch eine schwierige und unangenehme Arbeit, und dies auch in dem Falle, wenn man von dem schwefligsauren Natron Gebrauch machen will. Diese Schwierigkeiten treten insbesondere dann zu Tage, wenn man die Tellursäure durch schweflige Säure reduciren soll, ja sie werden noch gesteigert in dem Falle, wenn etwa noch Salpetersäure im Spiele ist. Dazu kommt noch, dass sich in der Lösung oft Stoffe (insbesondere Säuren) vorfinden, welche die Oxydation des Tellurs unterstützen. Und wenn auch alle diese Schwierigkeiten glücklich überwunden sind, so erwartet den Analytiker noch eine nicht geringere — es ist die endgiltige Abwägung. Dass jedermann bei präciser Bestimmung einer Austrocknung und Abwägung des Filters auszuweichen sucht, ist bekannt. Denn wie sehr der Grad der Austrocknung und die Temperatur auf das Gewicht des Filters einwirkt und die Endresultate alterirt, das zeigte sich mir bei dem Arbeiten mit Tellur auf eine eclatante Weise, obwohl ich auf diesen Umstand schon

früher aufmerksam gemacht wurde. Und doch kann man bei den Arbeiten mit Tellur dieser delicaten Arbeit nicht ausweichen.

Diese Schwierigkeiten haben mich bestimmt, nachzuforschen, ob es möglich wäre, dieselben auf irgend eine Weise zu umgehen, und nach wiederholten Versuchen und Proben glaube ich zum erwünschten Ziele gekommen zu sein.

Vor Allem wählte ich, um die langwierige Reduction, die nach früherer Methode 24—48 Stunden in Anspruch nahm, abzukürzen, die Stolba'sche Methode, nämlich die Reducirung mit Trauben- oder Invertzucker.

Diese Methode, die Stolba in den Mittheilungen der böhm. Chemiker 1874, Heft I. empfahl, hat sich trefflich bewährt, denn nach 15, höchstens 30 Minuten — die Vorbereitungen mit eingerechnet — war das gesammte Tellur. wie die genauesten Proben dargethan haben, vollkommen ausgeschieden in der Art, dass sich im Reste nicht die geringsten Spuren desselben zeigten. Eben deshalb, weil sich diese Methode so glänzend bewährte, trachtete ich dieselbe auch in allen Beziehungen zu erproben und zu vervollständigen, wo etwa eine Vervollständigung nöthig wäre. Denn ich fand, dass mehrere Nebenumstände, von welchen in der obengenannten Schrift keine Erwähnung gethan wird, die Arbeit des Analytikers derart störend beeinflussen, dass bei einer Nichtbeachtung derselben die Arbeit wo nicht ganz erfolglos, so dennoch fehlerhaft sein kann, und dies selbst bei der strengsten Befolgung der obengenannten Methode. Ich lege daher die Stolba'sche Methode meinen Untersuchungen zur Basis, und will dieselbe in Hauptzügen wiederholend meine Erfahrungen an dieselben anknüpfen; bemerke jedoch zuvor, dass ich das Tellur anfangs als Metall, später aber durch mehre Hindernisse belehrt als tellurige Säure zu bestimmen versuchte, um der schon oben erwähnten Trocknung des Filters und einer etwaigen Differenz in der Temperatur und demzufolge einem Fehler in der Bestimmung auszuweichen.

Zu meiner Arbeit nahm ich eine streng bestimmte Quantität chemisch reinen Tellurs und löste dieses in möglichst geringer Menge Königswasser auf. Die Lösung war ganz klar und blieb es auch, wenn sie mit Soda übersättigt und gekocht wurde. Aber zweimal geschah es, obschon ich mir einer accuraten Arbeit bewusst war, dass ich trotz aller Achtsamkeit den bei der Versetzung durch Soda entstandenen Niederschlag nicht aufzulösen im Stande war, ja dieser färbte sich sogar beim Kochen schwarz. Ich forschte nach der Ursache dieser Erscheinung und

bei [illegible] dann einen Versuchen, wie sich aus dem erhaltenen F[illegible] eine unwägbare Menge immer fast mikroskopischer Fasern [illegible] in die Lösung [illegible], wo es sich die tellurige Säure zu Tellur [illegible]cirte und die [illegible] Farbenveränderung entstand.

Um diesem Uebelstande vorzubeugen, wusch ich vorerst das F[illegible] mit heissem Wasser und [illegible] erst dann die nöthige Lösung von S[illegible] und Zucker, damit jeder Uebergang von Fasern in dieselbe unmöglich werde. Denn wenn man eine Sodalösung, in der jene Fasern wären, zur Bestimmung des Tellurs von anderen Substanzen gebrauchen würde, möchten sich die tellurige Säure nur unvollkommen auflösen. Deshalb ist bei dieser Arbeit die grösste Vorsicht anzurathen.

Ferner will ich Jedem den Rath ertheilen, die Lösung soviel als möglich concentrirt zu belassen, denn durch allzugrosse Verdünnung derselben wurde sie entweder gar nicht klar, oder ich erreichte die Klarheit derselben erst nach langer und mühevoller Arbeit.

Zu der Reduction nahm ich sowohl Trauben- als auch Invertzucker, und dies zuerst in concentrirten, später aber aus einem bald zu erwähnenden Grunde in etwas mehr verdünnten Lösungen.

Den Traubenzucker nahm ich in der Qualität, wie wir ihn aus den Fabriken erhalten, versuchte aber früher, ob er mit Soda versetzt sowohl im kalten Zustande als auch beim Sieden sich nicht trübe. In kalter Lösung geschah dies auch wirklich, weshalb ich mich genöthigt sah zu filtriren. Trotzdem empfehle ich aus mehreren Gründen, die ich später anführen werde, und insbesondere schon aus dem, dass er überhaupt nie trübe wird, den Invertzucker, und räume ihm den Vorzug vor dem Traubenzucker ein, obwohl es klar ist, dass der Gebrauch von chemisch reinem Zucker allerdings das Vortheilhafteste wäre.

Die Lösung der Tellur-Säuren in der Soda muss vorerst zum Kochen gebracht werden, und nachdem dieses geschehen ist, möge man — aber nicht früher — die Zuckerlösung zusetzen; denn wenn man dies bei noch kalter Lösung thut, so ist die Flüssigkeit höchst schwierig ohne Stossen zum Kochen zu bringen, das leicht einen Verlust herbeiführen kann. Als ich nun auf die soeben erwähnte Weise diesem Unfalle vorbeugte, kochte ich die schäumende Lösung 5—10 Minuten lang, wodurch, wie ich qualitativ bewies, alles Tellur ausgeschieden ward. Auch hier will ich den Rath ertheilen, die Lösung gleich nach der Reducirung in heissem Zustande zu filtriren und nach der Reduction noch etwas Zucker hinzusetzen, weil alsdann, wie ich bemerkte, das Tellur

bei der Auswaschung sich nicht so leicht oxydirt. Jedoch ist es meinen Erfahrungen zufolge nicht erforderlich, dass das Filter, wie man vorschreibt, voll sei, denn es reicht Waschungmit heissem Wasser und Bedeckung mit einem Glastäfelchen hin, wobei der sich entwickelnde Dampf einen trefflichen Isolator bildet.

Wie ich schon oben erwähnte, bestimmte ich zuerst das Tellur durch Trocknen, und filtrirte also auf einem getrockneten und abgewogenen Filter. Auch bei dieser Manipulation will ich eines Umstandes Erwähnung thun, der von nicht geringer Wichtigkeit ist. Das nasse Tellur schnell zu trocknen wäre ein Fehler, weil es sich dann leicht oxydirt; allein ist dasselbe auch nur theilweise trocken, dann schadet eine auch bedeutende Erhöhung der Temperatur gar nicht, da das trockene Tellur sich nicht so leicht oxydirt. Ich machte auf diese erste soeben erwähnte Art mehrere Analysen, doch führe ich nur 3 an, in denen die grössten Differenzen zu Tage treten.

Anal. 1. Genommen wurden 0,33 Gramm Tellur, bestimmt 0,34031; die Differenz betrug also 0,0103 mehr als genommen wurde, also 3 %. Das getrocknete Tellur gab ich in eine Röhre und brachte es zum Glühen, wodurch sich das Wasser ausschied, und das Tellur zu einer silberglänzenden Kugel zusammenschmolz.

Anal. 2. Genommen wurden 0,1799 Gr. Tellur, die Differenz betrug 0,002 d. i. 1,1 % plus; bei weiterem Trocknen ergab sich aber eine Differenz von 1 Milligr. oder 0,6 % mehr als genommen worden ist. Zu dieser Arbeit nahm ich eine geringere Quantität der Zuckerlösung.

Anal. 3. Genommen wurden 0,1995 Gr. Tellur und durch Invertzucker reducirt. Die Differenz betrug 3 Milligr. also 1,7 % weniger,

Ich fand aber, dass dieses minus dadurch entstand, weil das Tellur sich oxydirte und durch das Filter hindurchdrang, indem ich zufälliger Weise in der Arbeit gestört den Trichter zu bedecken vergass.

Aus dem Angeführten kann man ersehen, dass ich auf diese Art blos zu approximativen Resultaten kam; wenn man aber bedenkt, welch' geringe Quantitäten von Tellur zur Analyse genommen wurden, so kann man diese Differenzen nicht auffällig finden, denn öfters hat das verschiedene Trocknen des Filters bei so geringen Quantitäten Differenzen zu Folge. Doch bemerkte ich ausserdem, dass nicht nur das Wasser eine Differenz auf der Wage zur Folge hatte, sondern auch eine, obwohl sehr geringe, Quantität von organischen Stoffen, welche sich selbst durch

die beste Waschung nicht beseitigen liessen und in der Salpetersäure sich nicht lösten. Bei dem gewöhnlichen Traubenzucker war von diesen organischen Stoffen wenig, beim Invertzucker bemerkte ich sie überhaupt nicht. Deshalb bin ich aber doch der Meinung, dass man durch chemisch reinen Traubenzucker das Tellur auf diese Weise genau bestimmen könnte.

Diese beiden Schwierigkeiten haben mich bewogen, die Methode das Tellur als solches zu bestimmen aufzugeben und den Weg einzuschlagen, das Tellur als tellurige Säure zu bestimmen, wodurch ich einestheils und insbesondere das Abwägen des Filters vermied, anderntheils mich nicht um das gebundene Wasser und die organischen Stoffe zu kümmern brauchte. Und in der That hat sich dieses Verfahren auf das Beste bewährt.

Bei der Arbeit verfuhr ich also: das reducirte Tellur oxydirte ich zuerst, gleich auf dem Filter, durch ein Gemenge von verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure, wobei ich bemerke, dass der Ueberschuss der Salpetersäure zur Oxydation des Tellurs und zur Auflösung der tellurigen Säure hinreichen muss. Das Gemenge der Salpetersäure bestand aus 2 Vol. Salpetersäure und 1 Vol. Wasser; auf 10 CC. jener reichten 3 Tropfen Schwefelsäure aus. Das zum Filtriren des Tellurs nöthige Filter nahm ich so klein als möglich, damit ich mit dem Durchwaschen recht bald fertig wäre, doch nicht so klein, dass das Tellur es vollfülle. Die zur Oxydation bestimmte Säure erwärmte ich vorerst und sah bald, dass sich alsdann Alles viel früher auflöste. Bei dieser Operation war es eben, wo ich jene unauflösbaren organischen Stoffe bemerkte, die sich aber im Filtrat gar nicht zeigten.

Aus dem Grunde ist es rathsam, reinen Kandis zu invertiren und damit die Reduction zu vollführen. Ferner bemerkte ich, dass es immer mehr gebundene organische Substanzen gab, je grösser der Ueberschuss von Zucker war. Daraus schliesse ich auch auf den Grund der Fehler in meinen früheren Analysen.

Die Lösung der tellurigen Säure dampfte ich zuerst in einem leichten, kleinen, abgewogenen, schiefgestellten Glaskolben ab. Auf diese Weise machte ich 5 Versuche, deren Vorzüge und Nachtheile ich angeben werde. Zu den ersten gehört der Umstand, dass, wenn man mit einem Glaskolben arbeitet, ein Verlust nicht leicht möglich ist, dass ferner der Staub nicht so leicht hineingeräth und endlich, dass die tellurige Säure beim Erhitzen sich nicht verflüchtigt. Die Nachtheile dieser Methode sind jedoch folgende: Einestheils ist es mit Schwierig-

keiten verbunden, die Schwefelsäure, die sich immer im Halse des Glaskolbens ansetzt, auszutreiben, anderntheils — einer der grössten Fehler — bersten die Glaskolben oft, da sie die Hitze nicht auszuhalten im Stande sind, wodurch 3 meiner Prüfungen vereitelt wurden.

Ich will nun zunächst die Resultate meiner auf diese Art gemachten Analysen angeben:

Anal. 1. Genommen wurden 0,1555 Gr. Tellur; das Gewicht der tellurigen Säure betrug 0,1945, davon betrug das Tellur 0,15554 Gramm.

Anal. 2. Genommen wurden 0,156 Gr. Tellur; das Gewicht der tellurigen Säure betrug 0,2041 oder 0,16528 Gr. also mehr um 4,4 %; aber dieser Fehler rührt von der bisher nicht vertriebenen Schwefelsäure her, und das Erhitzen konnte nicht fortgesetzt werden, weil wieder der Glaskolben sprang.

Dieser Mängel wegen liess ich künftighin die Glaskolben bei Seite, und machte von Porzellantiegeln Gebrauch, was nicht nur den Vortheil hatte, dass ich kein Zerspringen zu fürchten hatte, sondern auch den, dass das Abdampfen viel schneller von statten ging.

Auch hier will ich Resultate meiner Arbeit im Tiegel anführen:

Anal. 1. Genommen wurden 0,335 Gr. Tellur, die tellurige Säure betrug 0,4193 Gr., davon das Tellur berechnet 0,3354 Gramm d. h. 0,1 % mehr.

Anal. 2. Genommen wurden 0,26 Gr. Tellur, die tellurige Säure betrug 0,3245 Gr.; daraus das Tellur berechnet 0,25968 Gr. Tellur, d. h. 0,12 % minus.

Ueber die Löslichkeit und die Dissociation des sauren kohlensauren Kaliums, Natriums und Ammoniums.

Von

Dr. H. C. Dibbits.*)

Die Zersetzung, welcher die sauren kohlensauren Alkalien in wässeriger Lösung unterliegen, ist, wenigstens für das Kalium- und das Natriumsalz, schon öfters nachgewiesen. Schon im Jahre 1835 zeigte H. Rose**)

*) Auszug aus der gleichnamigen Arbeit im Journal für prakt. Chemie, [2], 10, 417, vom Verfasser für diese Zeitschrift bearbeitet.

**) Pogg. Ann. 34, 149.

auf die mannigfaltigsten Weise, dass die genannten Salze, wenn sie in Wasser gelöst sind, und die frei gewordene Kohlensäure fortwährend weggenommen wird, sich schliesslich, auch bei der gewöhnlichen Temperatur, in die neutralen Carbonate umwandeln. Gustav Magnus*), R. F. Marchand**) und Andere haben sich ebenfalls mit dieser Zersetzung beschäftigt.

Diese Zersetzung ist Ursache, dass feuchte Krystalle von saurem kohlensaurem Kalium oder Natrium, also Krystalle, welche mit einer Schicht Lösung bedeckt sind, wenn sie, während des Trocknens, auch bei der gewöhnlichen Temperatur, der Luft ausgesetzt sind, — sei es feuchter oder trockner Luft, — immer etwas Kohlensäure verlieren und dadurch mit einer Schicht neutralen Carbonates bedeckt werden, während die beiden Salze im trockenen Zustande sich erst bei einer viel höheren Temperatur zu zersetzen beginnen. Dieser Kohlensäureverlust lässt sich durch die Analyse nachweisen, denn ich fand beim Kaliumsalz niemals mehr als 42,4 statt 44,00 %, beim Natriumsalz niemals mehr als 52,1 statt 52,38 % Kohlensäure. Die in der Luft getrockneten sauren Salze sind also niemals frei von neutralem Carbonate, und insbesondere beim Kaliumsalze, dessen neutrales Carbonat sehr hygroskopisch ist, kann der Kohlensäureverlust erheblich werden.

Die Krystalle dieser sauren Salze lassen sich indessen leicht frei von neutralem Carbonate darstellen, wenn man sie in einer Atmosphäre von Kohlensäure trocknet. Als ich die übrigens sehr reinen Krystalle der beiden Salze zerrieb und in kleinen Portionen in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator über Schwefelsäure trocknete, erhielt ich, als Mittel dreier Analysen jedes Salzes, folgende Resultate:

	Glühverlust.	Kohlensäure ($ЄΘ_2$).
Saures kohlensaures Kalium . . .	31,00 %	43,96 %
Berechnet ($KHЄΘ_3$) . . .	31,00 «	44,00 «
Saures kohlensaures Natrium . . .	36,89 %	52,33 %
Berechnet ($NaHЄΘ_3$) . . .	36,90 «	52,38 «

Die Salze waren also jetzt von neutralem Carbonat völlig frei.

Das saure kohlensaure Ammonium unterliegt derselben Zersetzung, wenn es in Wasser gelöst ist, und zwar in noch stärkerem Maasse als die beiden anderen Salze. Es ist indessen leicht, dieses Salz

*) Pogg. Ann. **40**, 590.
) Journ. f. prakt. Chem. **35, 389.

in festem Zustande ganz frei von neutralem Carbonat darzustellen, wegen der Flüchtigkeit des letzteren. Trocknet man die feuchten Krystalle in trockner Luft über Schwefelsäure und kaustischem Kali oder Natron, so werden die flüchtigen Zersetzungsproducte — Kohlensäure, neutrales Carbonat, Ammoniak, Wasser — alle rasch absorbirt, und das saure Carbonat bleibt rein zurück. Das durch Einleiten von Kohlensäure in eine warme Lösung von Ammoniumsesquicarbonat bereitete und auf die gesagte Weise getrocknete Salz gab mir:

	NH_3.	CO_2.
Mittel aus 4 Analysen:	21,46 %	55,66 %
Berechnet $[(NH_4)HCO_3]$: .	21,52 «	55,70 «

Die Löslichkeit des sauren kohlensauren Kaliums und Natriums ist schon im Jahre 1843 von Poggiale*) bestimmt worden, der indessen die erwähnte Zersetzung der Salze nicht bemerkt zu haben scheint (er sagt, dass die Lösungen beider Salze erst oberhalb 70° Kohlensäure verlieren), und deshalb auch ganz und gar falsche Resultate erhalten hat. Auch die vereinzelt dastehenden Löslichkeitsbestimmungen von Anthon**) und von Redwood***), welche der genannten Zersetzung ebensowenig erwähnen, stimmen nur zum Theil mit den meinigen.

Zur Bestimmung der Löslichkeit dieser drei sauren kohlensauren Salze in Wasser unter Umständen, wobei die erwähnte Zersetzung so viel als möglich verhindert wurde, brachte ich das reine, auf oben beschriebene Weise getrocknete, von neutralem Carbonate völlig freie Salz in ein kleines Fläschchen, das bis zum Halse mit Wasser angefüllt und gleich darauf mit einem fehlerfreien Korkstöpsel geschlossen wurde. Der Stöpsel wurde dann mit einer starken Schnur am Halse des Fläschchens befestigt. Als die Lösung durch Schütteln in einem Wasserbade von möglichst constanter Temperater (bei 0° durch längeres Einstellen, nach vorherigem Schütteln, in schmelzendes Eis) als gesättigt zu betrachten war, wurde die Schnur zerschnitten, worauf der Pfropfen, wenigstens bei den höheren Temperaturen, durch den Druck der frei gewordenen Kohlensäure wie von einer Champagnerflasche mit einem Knall empor geschleudert wurde. Bei den niedrigeren Temperaturen war das Auf-

*) Ann. chim. phys. (3), 8, 468.

**) Dingler's Polyt. Journ. 161, 216. — Chem. Centralblatt, 1861, S. 629.

***) Erwähnt in Otto, Ausführl. Lehrb. der anorg. Chem. 4. Aufl. II. S. 141.

brausen weniger stark, aber doch auch bei 0° entwickelten sich, nach Entfernung des Pfropfens, kleine Bläschen Kohlensäure in der Lösung.

Die Grösse der Spannung der freien Kohlensäure in den gesättigten Lösungen ergibt sich einigermaassen aus folgenden, in einer besonderen Versuchsreihe bestimmten Zahlen.

		Spannung der Kohlensäure in Millim. Quecksilber.
Saures kohlensaures Kalium,	bei 15° . .	461.
« « Natrium,	« 15° . .	120.
« « «	« 50° . .	563.
« « Ammonium	« 14°,5 .	720.

Da die gesättigte Lösung beim Oeffnen des Fläschchens immer Kohlensäure verliert, wurden von derselben Lösung immer zwei Theile untersucht, einer zur Bestimmung der Kohlensäure, der andere zur Bestimmung der Base. Indem ich hinsichtlich der Details auf das Original verweise, will ich hier nur erwähnen, dass die Kohlensäure durch verdünnte Schwefelsäure ausgetrieben und in zwei gewogenen Röhren mit Natronkalk aufgefangen wurde; das Kaliumsalz wurde mittelst Salpetersäure in Nitrat verwandelt und als solches gewogen; das Natriumsalz wurde sehr langsam eingedampft und als neutrales Carbonat, das Ammoniumsalz, nach Uebersättigung mit Salzsäure, als Chlorammonium gewogen. Aus beiden Bestimmungen (der Kohlensäure und der Base) liess sich die Grösse des Kohlensäureverlustes beim Oeffnen des Fläschchens berechnen; das also gefundene Gewicht der entwichenen Kohlensäure wurde dem Gewichte der gesättigten Lösung hinzugefügt, und dann aus der direct gefundenen Quantität der Base die Löslichkeit des Salzes berechnet.

Es ergab sich, dass der Kohlensäureverlust bei steigenden Temperaturen immer grösser wurde. Da die gesättigten Lösungen alle möglichst genau auf dieselbe Weise behandelt wurden, lassen sich die Zahlen, welche diesen Verlust bei verschiedenen Temperaturen ausdrücken, unter einander vergleichen. So z. B. war der Verlust der CO_2, auf 10 Gramme gesättigter Lösung berechnet,

beim sauren kohlensauren Kalium:

bei 0°	6 Milligr.	= 0,7 %	der totalen Quant. CO_2.
« 32°,2	35 «	= 2,7 «	« « « «
« 59°,0	103 «	= 6,2 «	« « « «

beim sauren kohlensauren Natrium:

bei 0°	4 Milligr.	= 1,3 %	der totalen Quant. CO_2.

bei 30°,2 . . . . . 13 Milligr. = 2,5 % der totalen Quant. CO_2.
« 60°,0 . . . . . 44 « = 5,9 « « « « «

beim sauren kohlensauren Ammonium:

bei 0° . . . . . . 16 Milligr. = 2,7 % der totalen Quant. CO_2.
« 29°,9 . . . . . 116 « = 9,7 « « « « «

Diese starke Zunahme des Kohlensäureverlustes rührt wohl, ausser von dem Abnehmen des Absorptionscoëfficienten der CO_2, davon her, dass bei steigender Temperatur die Zersetzung der Salze grösser wird. Ganz damit in Uebereinstimmung ist die starke Zunahme der Spannung bei höheren Temperaturen. Weil ausserdem bei Abkühlung die frei gewordene Kohlensäure sich wieder mit Wasser und dem neutralen Carbonate zu saurem Carbonate verbindet, kann dieser Zersetzung mit Recht der Name Dissociation beigelegt werden.

Die grosse Spannung der Kohlensäure war Ursache, dass ich die Löslichkeit des Kalium- und des Natriumsalzes nur bis etwa 60°, die die Ammoniumsalzes nur bis etwa 30° bestimmen konnte.

Die Löslichkeitslinien der drei untersuchten Salze sind einander sehr ähnliche Curven mit schwacher Krümmung, deren concave Seite nach oben gekehrt ist; beim Natriumsalze ist die Krümmung am schwächsten. Aus meinen Bestimmungen, deren Temperaturintervall 3° — 6° betrug, habe ich die im Original mitgetheilten Tabellen abgeleitet, denen ich hier nur folgende Zahlen entnehme.

Löslichkeit in 100 Theilen Wasser.

Temperatur.	Saures kohlensaures Kalium.	Saures kohlensaures Natrium.	Saures kohlensaures Ammonium.
0°	22,45	6,9	11,9
5°	25,0	7,45	13,7
10°	27,7	8,15	15,85
15°	30,4	8,85	18,3
20°	33,2	9,6	21,0
25°	36,1	10,35	23,9
30°	39,0	11.1	27,0
35°	42,05	11,9	
40°	45,25	12,7	
45°	48,6	13,55	
50°	52,15	14,45	
55°	55,9	15,4	
60°	60,0	16,4	

Amsterdam, im April 1875.

Ueber die Bestimmung des Kalis in Form von überchlorsaurem Kali; nach Versuchen von L. Orrman und W. Küsel.

Mitgetheilt von

K. Kraut.

Vor einigen Jahren hat Th. Schlösing*) eine Kalibestimmungsmethode beschrieben, welche sich auf die Unlöslichkeit des überchlorsauren Kalis in Weingeist stützt. Man soll das schwefelsäurefreie Kalisalz oder ein solches Gemenge von Kali-, Natron-, Baryt-, Kalk- und Magnesiasalzen mit Ueberchlorsäure zur Trockne verdampfen, den Rückstand erhitzen, so lange noch weisse Dämpfe von Ueberchlorsäure entweichen, demselben die übrigen überchlorsauren Salze durch Weingeist von 0,835 spec. Gew.**) entziehen und das ungelöst bleibende überchlorsaure Kali nach dem Trocknen bei 250⁰ wägen.

Zur Darstellung von Ueberchlorsäure geht Schlösing vom Chlorkalk oder vom unterchlorigsauren Natron aus. Er stellt aus diesen Verbindungen zunächst chlorsaures Natron dar, verwandelt dieses durch Erhitzen in überchlorsaures Salz, zersetzt das überchlorsaure Natron mit Salmiak und zerstört, wie es scheint bei jeder einzelnen Analyse, das Ammoniak des überchlorsauren Ammoniaks mit Salpetersäure. Wir haben vorgezogen, nach Roscoe's Verfahren Ueberchlorsäure zu bereiten, was leicht und gut gelingt, wenn man die richtige Menge von Kieselfluorwasserstoffsäure zur Zersetzung des chlorsauren Kalis anwendet, und die mässig verdünnte wässrige Lösung der destillirten und rectificirten Ueberchlorsäure zu den folgenden Bestimmungen benutzt.

Salpetersaures Kali wurde in heissem Wasser gelöst, und mit Ueberchlorsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft. Man wandte $^1/_3$ bis

*) Compt. rend. **78**, 1269; Journ. f. prakt. Chem. (2) **4**, 429; diese Zeitschr. **11**, 193.

) Schlösing sagt Weingeist von 36⁰ oder degrés und meint ohne Zweifel Grade des Aräometers von Cartier, welches in Frankreich zur Prüfung von Weingeist benutzt wird. Es ist also der Spiritus vini rectificatissimus der Pharmacopöen, Weingeist von 0,835 spec. Gew. oder 90 Volumproc., welchen Schlösing anwendet, und Weingeist von 0,814 spec. Gew. oder etwa 95 Volumproc. ist der „Alcool à 40" von Sérullas (Ann. Chim. Phys. **46, 297), was Berzelius (Berzel. J. B. **12**, 118) mit „starkem Alkohol" wiedergibt. Alcool à 36⁰ und à 40⁰ führen die französischen Preiscourante neben absolutem Weingeist auf, ganz wie die deutschen Preiscourante der Droguisten die entsprechenden Sorten von 0,835 und 0,814 spec. Gew. — Weingeist von 36 oder 40 Proc. Alkoholgehalt ist bekanntlich kein Handelsartikel. Vergl. J. pr. Chem. (2) **5**, 93.

$1\frac{1}{2}$ mehr Ueberchlorsäure an, als zur völligen Umwandlung in überchlorsaures Salz erforderlich war. Dem völlig erkalteten Rückstande entzog man die freie Säure durch Weingeist von 0,835 spec. Gew., den man durch ein gewogenes Filter fliessen liess, löste ihn zugleich mit den auf das Filter gerathenen Antheilen in heissem Wasser, verdampfte nochmals im Wasserbade und brachte das überchlorsaure Kali mit Hülfe desselben Weingeistes auf das vorher mit Weingeist befeuchtete Filter. Nach zwei- bis dreistündigem Trocknen bei 115° zeigte sich das Gewicht constant.

100 Th. Salpeter entsprechen 136,98 Th. überchlorsaurem Kali.

1.	0,2172	$K.\Theta.N\Theta_2$ gaben	0,2985	oder 137,43	$K.\Theta.Cl\Theta_3$.
2.	0,3515	« « gaben	0,482	« 137,12	«

Das überchlorsaure Kali ist nicht hygroskopisch und kann, wie es bei den folgenden Versuchen geschah, in einer offenen Platinschale gewogen werden. Man wusch nach dem Abdampfen im Wasserbade 3 Mal mit Weingeist, löste in wenig heissem Wasser, dampfte wieder ab, wusch noch 1 bis 2 Mal mit Weingeist, löste wieder in heissem Wasser, verdampfte, trocknete und wog bei 115° ohne Filter.

3.	0,3717	$K.\Theta.N\Theta_2$ gaben	0,5095	oder 137,07	$K.\Theta.Cl\Theta_3$.
4.	0,4800	« «	0,6600	« 137,29	«
5.	0,8655	« «	1,1865	« 137,09	«
6.	0,523	« «	0,7170	« 137,09	«
7.	0,7175	« «	0,9820	« 136,87	«

Bei den folgenden Versuchen wurde entweder erhitzt, bis Dämpfe von Ueberchlorsäure bemerkbar wurden (8), oder weiter, bis diese Dämpfe nicht mehr auftraten (9 und 10), übrigens wurde wie vorhin verfahren.

8.	0,7172	Salpeter gaben	0,9785	oder 136,43	$K.\Theta.Cl\Theta_3$.
9.	0,7565	« «	1,036	« 136,94	«
10.	0,715	« «	0,978	« 136,78	«

Im Mittel dieser 10 Versuche ergibt sich das Verhältniss von Salpeter zu überchlorsaurem Kali wie 100 : 137,01 (Rechnung 136,98)*). — 100 Th. überchlorsaures Kali enthalten 34,01 Th. Kali, der Gehalt des Salpeters an Kali ergibt sich also höchstens zu 46,69, mindestens zu 46,40, im Mittel zu 46,597 Proc. (Rechnung 46,584). Diese Uebereinstimmung ist überraschend, wenn man die Löslichkeit des überchlorsauren Kalis in Weingeist berücksichtigt; Herr Küsel fand, dass 100 CC.

*) Alle Rechnungen nach Stas' Zahlen.

Weingeist von 0,834 spec. Gew. nach 2 bis 5 Tagen 27 bis 28 Mgr. überchlorsaures Kali gelöst hielten, wenn man das überschüssige Salz bei 15⁰ mit Weingeist zusammengebracht hatte, und 33 bis 34 Mgr., wenn man bei Siedhitze zusammenbrachte und dann mehrere Tage bei 15⁰ stehen liess.

Als man statt der freien Ueberchlorsäure überchlorsaures Ammoniak anwandte und dieses mit dem Kalisalz und mit Salpetersalzsäure zur Trockne verdampfte, gaben

11.	0,678 $K.\Theta.N\Theta_2$	0,9365	oder	138,10	$K.\Theta.Cl\Theta_3$.
12.	0,829 »	1,1420	»	137,51	»
13.	0,793 »	1,087	»	137,96	»

Drei andere Versuche ergaben noch erheblich grössere Mengen überchlorsaures Salz und wurde in denselben meistens ein Gehalt an Ammoniak nachgewiesen. In der That überzeugte uns ein directer Versuch, dass 1 Grm. Salmiak durch dreimaliges Abdampfen mit je 10 CC. Königswasser von 1,145 spec. Gew. noch nicht völlig zerstört wurde.

14. 0,8356 krystallisirtes kohlensaures Kali, dessen Wassergehalt zu 16,40 Proc. ermittelt war, gaben beim Abdampfen mit Ueberchlorsäure 1,3905 $K.\Theta.Cl\Theta_3$ oder 56,59 Proc. Kali (Rechnung 57,03 Proc. $K_2\Theta$, 16,33 $H_2\Theta$). Hier zeigte sich, dass der abfliessende Weingeist, welcher die überschüssige Ueberchlorsäure aufgenommen hatte, bei tagelangem Stehen im verschlossenen Glase Spuren von Krystallen absetzte. Diese Erscheinung wurde auch bei anderen, hier nicht mit angeführten Versuchen wiederholt beobachtet und deutet offenbar auf eine Löslichkeit des überchlorsauren Kalis in überschüssiger Ueberchlorsäure, welche durch Verdünnen mit viel Weingeist aufgehoben oder doch vermindert wird.

Die Gegenwart von Natronsalzen beeinträchtigte die Genauigkeit der Bestimmungen kaum. — 20 CC. einer aus verkohltem Seignettesalz bereiteten Lösung, welche 0,16946 $K_2.\Theta_2.C\Theta$ hielten, gaben (es wurden zum Waschen 37 bis 45 CC. Weingeist von 0,835 angewandt)

15.	16.	17.	18.	
0,3395	0,3405	0,3405	0,3375	$K.\Theta.Cl\Theta_3$ oder
200,34	200,93	200,93	199,23	Proc. des angewandten

kohlensauren Kalis (Rechnung 199,52 Proc.), entsprechend

0,17016	0,1706	0,1706	0,16916	$K_2.\Theta_2.C\Theta$ oder
100,41	100,71	100,71	99,82	Proc.

Es wurden abgewogen:

19. 0,607 $K.\Theta.N\Theta_2$; 0,20 NaCl, erhalten 0,8305 oder 136,82 Proc. $K.\Theta.Cl\Theta_3$.

20. 0,204 $K.\Theta.N\Theta_2$; 0,58 NaCl, erhalten 0,2785 oder 136,52 Proc. $K.\Theta.Cl\Theta_3$.

21. In einem gelegentlich erhaltenen Gemenge von Chloralkalien (aus Schmierseife) wurde der Gehalt an Chlorkalium gefunden mit

Ueberchlorsäure	Chlorplatinwasserstoff
zu 80,20	80,50 Proc.

Endlich wurde schwefelsaures Kali mit Chlorbaryum ausgefällt und das barythaltige Filtrat wie oben mit Ueberchlorsäure abgedampft:

22. 0,7113 $K_2.\Theta_2.S\Theta_2$ gaben 0,9522 $Ba.\Theta_2.S\Theta_2$ und 1,134 $K.\Theta.Cl\Theta_3$.

23. 0,657 $K_2.\Theta_2.S\Theta_2$ gaben 0,8789 $Ba.\Theta_2.S\Theta_2$ und 1,058 $K.\Theta.Cl\Theta_3$., dessen Menge sich bei nochmaligem Auflösen und Auswaschen mit Weingeist auf 1,030 verminderte.

			22	23. a.	23. b.
$K_2\Theta$	94,3	54,07	54,22	54,77	53,32
$S\Theta_3$	80,1	45,93	45,96	45,93	
$K_2.\Theta_2.S\Theta_2$	174,4	100,00	100,18		

Bei Versuch 22 konnte im überchlorsauren Kali noch Baryt nachgewiesen werden.

Diese Versuche genügen wohl, die Brauchbarkeit von Schlösing's Methode zu erweisen, und vielleicht hat dieselbe einige Aussicht, in der Technik sich einzubürgern, wie Kolbe auch bereits hervorgehoben hat. Für die Mineralanalyse hat sie deshalb wenig Werth, weil hier die Bestimmung der Gesammtmenge der Alkalien naturgemäss derjenigen des Kalis vorausgeht und weil, falls bereits ein Gemenge von Chloralkalien vorliegt, wenig Grund ist, die allbekannte Bestimmung mit Platinchlorid zu verlassen. Bei technischen Kalibestimmungen kann es allerdings von Nutzen sein, dass man nicht genöthigt ist, die das Kali begleitenden Basen vorher zu entfernen. Doch glaube ich, dass auch hier von ungeübter Hand durch Anwendung von zu viel überschüssiger Ueberchlorsäure, durch zu kurzes oder zu langes Auswaschen leichter Fehler begangen werden können, als bei Anwendung von Chlorplatinwasserstoffsäure.

Hannover, im April 1875.

Ueber die Trennung des Zinns vom Antimon und Arsen.

Von

Dr. Clemens Winkler,
Professor an der Königl. Bergacademie Freiberg.

Die Methoden zur quantitativen Trennung des Zinns vom Antimon und Arsen, welche die analytische Chemie uns zur Zeit bietet, sind theils umständlich, theils ungenau und selbst das Verfahren, welches H. Rose für die Scheidung von Zinn und Antimon empfohlen hat, hat seine grossen Unbequemlichkeiten, abgesehen davon, dass es das strengste Einhalten der gegebenen Vorschrift voraussetzt, ohne welches das Resultat leicht sehr weit von der Wahrheit abweichen kann. Es erwecken derartige Methoden beim Arbeitenden allemal das Gefühl der Unsicherheit, ja in vielen Fällen mag diese Unsicherheit eine wirklich berechtigte sein.

Für technische Untersuchungen, bei denen es sich um die quantitative Scheidung des Zinns von Antimon und Arsen handelt, erweisen sich die vorhandenen Methoden als geradezu unzulänglich, denn bei ihnen kommt es nicht allein auf Genauigkeit, sondern auch auf eine möglichst rasche Erlangung des Resultats an.

Alle diese Gründe bewogen mich, nach einem geeigneteren Verfahren zu suchen und ich begann zunächst damit, das Verhalten der Zinn- und Antimonlösungen gegen Reagentien einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen.

Die für diesen Zweck erforderlichen Lösungen wurden dargestellt durch Behandlung von reinem Zinn, beziehentlich Antimon, mit einem Gemisch von 4 G.-Th. Salzsäure, 1 G.-Th. Salpetersäure und 5 G.-Th. Wasser in der Wärme und zwar war in diesem Säuregemisch eine Quantität Weinsäure aufgelöst worden, welche hinreichte, um der Abscheidung unlöslicher Antimonverbindungen vorzubeugen. Man erhielt auf diese Weise klare, farblose Lösungen, die beliebig mit kaltem Wasser verdünnt werden konnten, ohne dass sie sich trübten. Uebrigens ist das genaue Einhalten dieses Säureverhältnisses und des angegebenen Verdünnungsgrades nicht unbedingt nöthig; jedenfalls aber empfiehlt es sich, ein verdünntes Königswasser anzuwenden und die Salzsäure, gegenüber der Salpetersäure, beträchtlich vorwalten zu lassen, wenn man sicher sein will, klare Lösungen zu erhalten.

Die auf solche Weise dargestellten Lösungen von Zinn- und Antimonchlorid zeigen nun gegen gewisse Reagentien ein sehr abweichendes Ver-

h lten, welches sich namentlich dadurch zu erkennen gibt, dass das Zinn leicht in Gestalt von Zinnoxyd zur Ausscheidung gelangt, während das Antimon in Lösung bleibt. Um zu erfahren, ob und in wie weit diese Unterschiede sich für die quantitative Scheidung verwerthen liessen, wurden folgende Versuche mit verschiedenen Fällungsmitteln vorgenommen:

1. Schwefelsäure.

Versetzt man eine in vorstehender Weise dargestellte Zinnchloridlösung mit Schwefelsäure, verdünnt und erhitzt zum Kochen, so fällt alles Zinn als Zinnoxyd aus. Eine Antimonlösung, in gleicher Weise behandelt, bleibt vollkommen klar und unverändert. Wendet man ein Gemisch von Zinn- und Antimonlösung an, so lässt sich durch Erhitzen derselben mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls alles Zinn zur Abscheidung bringen, während die Hauptmenge des Antimons gelöst bleibt und aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff gefällt werden kann. Eine vollkommen scharfe Trennung liess sich jedoch auf diese Weise nicht erreichen, weil das Zinnoxyd jederzeit etwas Antimon mit niederriss. Deshalb wurden bei der quantitativen Durchführung dieses Verfahrens stets zu hohe Resultate erhalten. Dass das Zinnoxyd antimonhaltig war, macht sich auch in anderer Weise bemerklich. Seine Farbe erschien fast stets schmutzig und beim heftigen Glühen derselben zeigte sich, wenn der Tiegeldeckel plötzlich abgenommen wurde, ein schwacher, weisser Rauch. Beim Schmelzen des Zinnoxyds mit Cyankalium erhielt man Zinnkugeln, die zwar eine ziemliche Ductilität zeigten, sich aber doch nicht ganz dünn ausplatten liessen, ohne Kantenrisse zu bekommen. Ein weiterer Uebelstand trat beim Filtriren des gefällten Zinnoxyds ein. Während dieses anfänglich ziemlich gut verlief, begannen nach und nach die Filterporen sich zu verstopfen und beim nachherigen Auswaschen stockte nicht allein die Filtration, sondern häufig machte sich auch ein Durchgehen des Niederschlags bemerkbar. Dies war jedoch nicht immer der Fall, wenn auch die schleimige Beschaffenheit des Zinnoxyds die Filtration durchweg ausserordentlich erschwerte.

Bei den Trennungen, die als anscheinend gelungen betrachtet werden konnten, erhielt man folgende Resultate:

Angewendet:		Gefunden:
Sb	Sn	Sn
— Grm.	0,0617 Grm.	0,0609 Grm.
0,0338 «	0,0617 «	0,0621 «

0,0338 Grm.	0,1234 Grm.	0,1354 Grm.
0,0338 «	0,1542 «	0,1695 «
0,1690 «	0,0617 «	0,0707 «
0,1690 «	0,1542 «	0,2100 «

2. Phosphorsäure.

Es wurden ferner einige Versuche vorgenommen, die Fällung des Zinns aus antimonhaltigen Lösungen durch Phosphorsäure oder Natriumphosphat zu bewerkstelligen. Man erhielt hierbei phosphorsaures Zinnoxyd, welches nach dem Glühen einen Zinngehalt von 53,39 % besass und das beim Schmelzen mit Cyankalium krystallinisches Phorphorzinn lieferte. Dieser Niederschlag entstand sofort und schon in der Kälte beim Versetzen der Zinn-Antimonlösung mit Natriumphosphat; durch Kochen erlitt er einige Verdichtung, blieb aber trotzdem schleimig und liess sich schwer filtriren und auswaschen. Man sah deshalb von der Anwendung dieses Fällungsmittels ab, um so mehr, als einige Versuche bewiesen, dass durch dasselbe ein Mitreissen von Antimon eben so wenig vermieden wurde, wie bei der Abscheidung des Zinns durch Schwefelsäure.

3. Ammoniak.

Versetzt man eine Zinnchloridlösung mit Ammoniak, so wird ebenfalls alles Zinn als Zinnoxyd abgeschieden, während eine weinsäurehaltige Antimonlösung durch dieses Fällungsmittel nicht getrübt wird. In gleicher Weise wirkt Ammoniumcarbonat. In beiden Fällen ist aber der Niederschlag von so schleimiger Beschaffenheit, dass er sich kaum filtriren lässt und überdies beim Auswaschen leicht mit durch's Filter geht. Auch wenn man die Fällung in der Siedhitze vornimmt, oder wenn man der Flüssigkeit Salmiak zusetzt, oder sie mit Chloroform aufkocht, wie dies Arendt und Knop für die Fällung des phosphorsauren Urans empfohlen haben, tritt keine Veränderung im Zustande des Niederschlags ein.

Es wurde deshalb versucht, gleichzeitig mit dem Zinnoxyd einen anderen Niederschlag zur Ausscheidung zu bringen, der bei dichterer Beschaffenheit im Stande sein sollte, das Zinnoxyd gewissermaassen zu umhüllen und es dadurch leichter filtrirbar zu machen. Man erreichte dies, wenn man der Zinnlösung vor der Fällung eine Auflösung von Chlorcalcium zufügte und als Fällungsmittel kohlensaures Ammoniumoxyd benutzte. Es war hierbei nöthig, den Chlorcalciumzusatz nicht zu gering, sondern annähernd so zu bemessen, dass der entstehende Niederschlag auf 1 G.-Th. Zinnoxyd 12 bis 15 G.-Th. Calciumcarbonat enthielt.

Wendete man erheblich weniger Chlorcalciumlösung an, so trat leicht eine Separation des Zinnoxyds und damit die lästige Verstopfung des Filters ein.

Das eigentliche Verfahren bei der in solcher Weise abgeänderten Fällung war folgendes. Man setzte der Zinn- oder der Zinn-Antimonlösung eine hinlängliche Quantität einer Chlorcalciumlösung zu, deren Gehalt annähernd bekannt war und die durch Auflösen einer gewogenen Menge isländischen Doppelspathes in Salzsäure und Verdünnen der Lösung auf ein bestimmtes Volumen dargestellt wurde. So kann man z. B. 100 Grm. Kalkspath zu 1 L. Flüssigkeit lösen. Nach gehörigem Umrühren wurde etwas Ammoniak hinzugegeben, um die freie Säure abzustumpfen, und endlich mit kohlensaurem Ammonium in geringem Ueberschuss gefällt. Es entstand zunächst ein voluminöser, weisser Niederschlag von Calciumcarbonat, in dem das mitausgeschiedene Zinnoxyd sich innig vertheilt befand; erhitzte man aber nun das Ganze beinahe zum Kochen, so ging dieser Niederschlag in die dichte arragonitartige Form über und setzte sich nun äusserst leicht zu Boden. Das darin enthaltene schleimige Zinnoxyd machte sich nicht im Mindesten mehr bemerklich; man konnte die überstehende klare Flüssigkeit bequem durch ein Filter abgiessen und sodann zum Auswaschen des Niederschlags schreiten. Dieses erfolgt am besten durch Decantiren und es empfiehlt sich dabei, den Niederschlag jedesmal mit einer frischen Quantität heissen Wassers zu übergiessen und darauf bis nahe zum Kochen zu erhitzen. Unterlässt man dieses erneute Aufkochen, so kommt zuweilen eine Separation des Zinnoxyds vor. Sollte diese wirklich einmal eintreten, so ist es am besten, den im Gefässe befindlichen Niederschlag in wenig Salzsäure wieder aufzulösen, was bei gelindem Erwärmen sehr leicht erfolgt, und die Fällung zu wiederholen, indem man auf's Neue Ammoniak und Ammoniumcarbonat zufügt und zum Kochen erhitzt.

Nach dreimaligem Aufgiessen frischen Wassers und nachfolgendem Aufkochen kann man den Niederschlag auf's Filter bringen und auf diesem das Auswaschen vervollständigen. Derselbe wäscht sich eben so leicht aus, wie reiner kohlensaurer Kalk, und ein mechanisches Durchgehen desselben oder ein Verstopfen der Filterporen kommt niemals vor. Nach dem Trocknen wird das Filter verbrannt und der Niederschlag im Porzellantiegel stark geglüht; darauf bringt man ihn in ein kleines Becherglas und übergiesst ihn mit verdünnter Salpetersäure. Es löst sich dann aller beigemengt gewesene Kalk auf und es bleibt ein reines, dichtes

Zinnoxyd zurück, welches man auf einem kleinen Filter sammeln und nun auf das Leichteste auswaschen kann. Nach dem Verbrennen des Filters wird dieses Zinnoxyd nochmals heftig geglüht und dann gewogen.

Während nun die ganze Operation der Zinnfällung auf diese Weise sehr leicht und rasch verläuft und die Niederschläge sich tadellos filtriren, wollte es doch nicht gelingen, dadurch zu constanten Resultaten zu gelangen, wie dies aus nachstehenden Belegen ersichtlich ist:

Angewendet:		Gefunden:
Sb.	Sn.	Sn.
— Grm.	0,0617 Grm.	0,0615 Grm.
0,0338 «	0,0617 «	0,0654 «
0,0455 «	0,0411 «	0,0419 «
0,1137 «	0,0411 «	0,0441 «
0,1137 «	0,0411 «	0,0488 «
0,2274 «	0,0411 «	0,0506 «
0,4548 «	0,0411 «	0,0649 «

Bei den Versuchen, welche diese Resultate ergaben, hatte man sich mit einer einmaligen Fällung begnügt und, da das Ergebniss um so mehr von der Wahrheit abwich, je höher der Antimongehalt der Flüssigkeit gegenüber ihrem Zinngehalt stieg, so liess sich vermuthen, dass in diesem Falle das Zinn Antimon mit sich niedergerissen hatte. Dies bestätigte auch die äussere Beschaffenheit des geglühten Zinnoxyds, welches nicht gelb, sondern grau oder graubraun erschien und bei der Reduction mit Cyankalium spröde Zinnkugeln lieferte.

Es schien deshalb geboten, die Fällung zu wiederholen, um das anfänglich mitgefallene Antimon wieder in Lösung überzuführen. Man verfuhr hierbei folgendermaassen: Nachdem die erste Fällung erfolgt war, wurde die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filter vorsichtig abgegossen und der Niederschlag durch einmaliges Aufkochen mit frischem Wasser und Abgiessen auch dieser Flüssigkeit oberflächlich ausgewaschen. Hierauf löste man ihn in demselben Gefässe in wenig warmer Salzsäure, fügte etwas Weinsäure zu, verdünnte und fällte mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, worauf der Niederschlag durch Erhitzen zum Sieden verdichtet ward. Nun erst erfolgte das eigentliche Auswaschen durch Decantation und nach dem Glühen des Niederschlags ward derselbe mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen und das rückbleibende Zinnoxyd dem Gewicht nach bestimmt. Hierbei erhielt man nun folgende Resultate:

Angewendet:		Gefunden:
Sb.	Sn.	Sn.
0,0455 Grm.	0,1002 Grm.	0,0867 Grm.
0,0455 «	0,1002 «	0,0917 «
0,1138 «	0,1002 «	0,0918 «
0,1138 «	0,1002 «	0,1002 «

Es wurden also, wie vorstehende Zahlen zeigen, hierbei fast durchweg zu niedrige Resultate erhalten. Das geglühte Zinnoxyd erwies sich bei näherer Untersuchung in der That als vollkommen rein und antimonfrei; es besass gelbe Farbe und bei der Reduction mit Cyankalium lieferte es geschmeidiges Zinn. Auch im Filtrat konnte kein Zinn, sondern nur Antimon nachgewiesen werden; wohl aber schien sich beim Auswaschen ein Theil des gefällten Zinnoxyds wieder zu lösen, ein Umstand, dessen übrigens schon H. Rose*) Erwähnung thut. Vielleicht hätte ein Auswaschen mit Salzlösungen, z. B. mit salpetersaurem Ammonium, zum Ziele geführt, man unterliess es jedoch, in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen und wandte sich zunächst einem andern Fällungsmittel zu, dem

4. Natriumcarbonat.

Die Einwirkung des kohlensauren Natriums auf die Lösung des Zinnchlorids ist derjenigen des Ammoniaks vollkommen gleich; es wird ebenfalls Zinnoxyd gefällt, während andrerseits Antimonlösungen nicht dadurch verändert werden.

Da ferner Natriumcarbonat auch Chlorcalciumlösungen ganz in derselben Weise fällt, wie die entsprechende Ammoniumverbindung, so wurde versucht, es an Stelle des letzteren zur Trennung des Zinns vom Antimon zu verwenden. Im Uebrigen blieb sich die Operation vollkommen gleich und zwar nahm man die Fällung doppelt vor.

Dabei wurden

Angewendet:		Gefunden:
Sb.	Sn.	Sn.
0,1138 Grm.	0,0401 Grm.	0,0422 Grm.
0,1138 «	0,0401 «	0,0419 «

Das erhaltene Zinnoxyd besass graue Farbe und war schwach antimonhaltig; aus dem Filtrate schieden sich beträchtliche Mengen antimonsaures Natrium ab, weshalb man von diesem Fällungsmittel abstand und die Versuche unter Anwendung von

*) H. Rose, Handb. der analyt. Chemie, 6. Aufl. Bd. 2. pag. 273.

5. Kaliumcarbonat

fortsetzte. Es wurde zunächst ermittelt, ob auch hier die zweimalige Fällung der einmaligen gegenüber Vortheile gewähre. Man erhielt bei einmaliger Fällung:

Angewendet:		Gefunden:
Sb.	Sn.	Sn.
0,1138 Grm.	0,1002 Grm.	0,1194 Grm.

Bei zweimaliger Fällung:

Angewendet:		Gefunden:
Sb.	Sn.	Sn.
0,1138 Grm.	0,1002 Grm.	0,1163 Grm.

Das Filtrat blieb bei diesen Versuchen vollkommen klar; das erhaltene Zinnoxyd aber zeigte in beiden Fällen graue Farbe und war antimonhaltig, so dass also, wie auch das Zahlenergebniss zeigt, selbst die zweimalige Fällung des Zinns durch Kaliumcarbonat keine vollkommene Trennung desselben vom Zinn erreichen lässt.

6. Cyankalium.

Es war aber ferner beobachtet worden, dass Cyankalium die Lösung des Zinnchlorids ebenfalls vollkommen auszufällen vermag, während weinsäurehaltige Antimonlösungen dadurch nicht verändert werden. Man setzte deshalb die Versuche in der Weise fort, dass die mit einer hinlänglichen Menge Chlorcalcium versetzte Zinn-Antimonlösung zunächst mit Kaliumcarbonat neutralisirt und sodann eine Cyankaliumlösung hinzugefügt wurde. Die Ausfällung des kohlensauren Calciums vervollständigte man durch weiteren Zusatz von Kaliumcarbonat, worauf zum beginnenden Sieden erhitzt und der Niederschlag dadurch verdichtet wurde. Man erhielt

a) bei einmaliger Fällung,

b) bei zweimaliger Fällung:

	Angewendet:		Gefunden:
	Sb	Sn	Sn
a)	0,1138 Grm.	0,1002 Grm.	0,1041 Grm.
b)	0.1138 «	0,1002 «	0,1022 «

In beiden Fällen war das erhaltene Zinnoxyd von lichtgelber Farbe; es konnte ohne Veränderung heftig geglüht werden, gab bei der Reduction ein vollkommen ductiles Zinn und erwies sich überhaupt rein und frei

von Antimon. Da ferner die gefundenen Zinnmengen den angewendeten nahezu gleich kommen, so kann man die Trennung des Zinns vom Antimon durch Cyankalium als eine vollkommene betrachten.

Nachdem diese Thatsache ermittelt worden war, wurde eine grosse Anzahl von Zinn-Antimontrennungen vorgenommen und zwar mit durchweg befriedigenden Resultaten, wie u. A. folgende Belege zeigen mögen:

Angewendet:		Gefunden:
Sb	Sn	Sn
0,0455 Grm.	0,0401 Grm.	0,0401 Grm.
0,2275 «	0,0401 «	0,0411 «

Es ergab sich ferner, dass das Arsen sich dem Antimon vollkommen gleich verhält und dass es sich auf die nämliche Weise vom Zinn scheiden lässt. So wurde z. B. erhalten:

Angewendet:		Gefunden:
As	Sn	Sn
0,0274 Grm.	0,0401 Grm.	0,0385 Grm.
0,1370 «	0,0401 «	0,0399 «

Auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen und Antimon wird das Zinn durch Cyankalium in reinem Zustande abgeschieden, namentlich wenn man die Fällung wiederholt. Dies zeigen nachstehende Versuche:

Angewendet:			Gefunden:
As	Sb	Sn	Sn
0,1370 Grm.	0,0455 Grm.	0,0401 Grm.	0,0402 Grm.
0,0274 «	0,2275 «	0,0401 «	0,0398 «

Sämmtliche hier mitgetheilte Versuche wurden ausgeführt unter Anwendung von Zinn-, Antimon- und Arsenlösungen von genau bestimmtem Gehalte, die eigens für diesen Zweck hergestellt worden waren. Um nun die Methode in der Laboratoriumspraxis anzuwenden, würde folgendermaassen zu verfahren sein:

Bildet das Untersuchungsobject eine Legirung, so löst man diese nach hinlänglicher Zerkleinerung in dem oben erwähnten Gemisch von 4 Thl. Salzsäure, 1 Thl. Salpetersäure und 5 Thl. Wasser unter Hinzufügung einer hinlänglichen Menge Weinsäure auf und erhält dadurch eine klare Lösung, die sich, ohne sich zu trüben, verdünnen lässt und dann der nachstehenden Weiterbehandlung unterworfen werden kann.

Weit häufiger aber kommt es vor, dass gedachte Elemente im

Laufe der Analyse als Schwefelverbindungen zur Abscheidung gelangen. In solchem Falle sammelt man diese auf einem Filter und löst sie nach erfolgtem Auswaschen auf diesem in verdünnter Kalilauge. In das Filtrat leitet man, nachdem man es mit Weinsäure versetzt hat, Chlor ein, oder man fügt soviel Brom zu, dass dieses schliesslich schwach vorwaltet. Hierauf neutralisirt man die Flüssigkeit mit Salzsäure.

In der einen, wie in der anderen Lösung befinden sich nun Zinn, Arsen und Antimon im Zustande der höchsten Oxydation und man kann zu ihrer Trennung schreiten. Zu dem Ende bringt man die Lösung in ein Becherglas, verdünnt auf 300 bis 400 C. C. setzt soviel einer Chlorcalciumlösung von bekanntem Gehalte zu, dass der hinterher daraus gefällte kohlensaure Kalk das vorhandene Zinn um ohngefähr das Fünfzehnfache an Gewicht übersteigt, neutralisirt mit Kaliumcarbonat, fügt Cyankalium zu und versetzt hierauf die Flüssigkeit mit einem kleinen Ueberschuss an kohlensaurem Kalium, so dass der vorhandene Kalk zur vollkommenen Ausfällung gelangt. Nun erhitzt man zum beginnenden Kochen, wobei der Niederschlag eine ausserordentliche Volumenverminderung erleidet und sich in dichtes, körniges Calciumcarbonat verwandelt. Nach dem Abklären, welches in wenigen Minuten erfolgt ist, giesst man, ohne den Niederschlag aufzurühren, die Flüssigkeit durch ein Filter, behandelt den Niederschlag mit frischem Wasser, womit man ihn einmal aufkocht, lässt abermals absitzen und giesst nun auch diese erste Waschflüssigkeit durch das Filter ab. Auf diese Weise hat man sich der Hauptmenge des Antimons entledigt.

Den im Becherglase verbliebenen Niederschlag löst man jetzt in wenig concentrirter Salzsäure, setzt noch etwas Weinsäure zu, neutralisirt wiederum mit Kaliumcarbonat und fällt zum zweitenmale mit Cyankalium.

Nach abermaligem Kochen setzt man die Filtration durch das erste Filter fort, gibt dann nacheinander drei frische Wasseraufgüsse, bei deren jedem das Ganze aufs Neue zum Kochen erhitzt werden muss und bringt schliesslich den Niederschlag aufs Filter, wo man das Auswaschen vervollständigt.

Man hat jetzt alles vorhanden gewesene Arsen und Antimon im Filtrat, alles Zinn neben einem beträchtlichen Ueberschuss von Calciumcarbonat im Niederschlag. Diesen trocknet man, verbrennt das Filter, bringt Alles in einen Porzellantiegel und erhitzt über einem Maste'schen Brenner zum heftigen Glühen.

Man erhält dabei ein Gemenge von Aetzkalk, Calciumcarbonat und Zinnoxyd, welches letztere nun nicht allein eine Verdichtung erlitten hat, sondern auch in den unlöslichen Zustand übergegangen ist. Um ihm den beigemengten Kalk zu entziehen, bringt man den geglühten Niederschlag in ein kleines Becherglas, befeuchtet ihn mit Wasser und übergiesst ihn hierauf mit verdünnter Salpetersäure. In wenigen Minuten ist aller Kalk in Lösung gegangen, während das Zinnoxyd sich am Boden des Glases als gelblichweisses Pulver ablagert. Man sammelt es auf einem kleinen Filter und unterwirft es nach erfolgtem Auswaschen einer nochmaligen Glühung, worauf es gewogen wird.

Aus dem Filtrat fällt man Arsen und Antimon zweckmässig durch Schwefelwasserstoff und verfährt dann behufs der Trennung der erhaltenen Sulfide nach einer der bekannten Methoden.

Freiberg, den 19. April 1875.

Zur Ausmittelung des Phosphors in gerichtlichen Fällen.

Von

Dr. Max Buchner.

Bekanntlich ist die Destillation breiartiger Massen im Mitscherlich'schen Apparate häufig von heftigem Stossen der Flüssigkeit begleitet, wobei man Gefahr läuft, das ganze Object zu verlieren; oder man erhält bei zu niedrig gehaltener Temperatur wenig Destillat. Zwar hilft das Durchleiten von Kohlensäure diesem Uebelstande theilweise ab, man begegnet aber dadurch anderen Unzukömmlichkeiten, so dass man gewöhnlich von diesem Verfahren Umgang nehmen wird. Ich habe bei einer in den letzten Tagen vorgenommenen Untersuchung von Milch auf Phosphor, wo auch die quantitative Bestimmung des Phosphors, soweit dies überhaupt möglich ist, verlangt wurde, die Destillation im Mitscherlich'schen Apparate 11 Stunden lang mittelst Hülfe von Wasserdampf, den ich in einem als Dampfkessel verwendeten Papin'schen Topfe entwickelte und in die Milch einleitete, fortgesetzt, indem ich anfangs nur Dampf einleitete, später aber den Kolben selbst auf dem Sandbade erhitzte, wobei die Destillation ganz anstandlos verlief; es lässt sich hierbei auch durch Regulirung des Dampfstromes das Volum der Flüssigkeit

im Kolben gleich erhalten, so dass sich die abdestillirende Flüssigkeit durch Dampfcondensation fortwährend ersetzt.

Ich konnte so in 11 Stunden $2^1/_2$ Liter Destillat gewinnen, welches den Phosphor grösstentheils in Substanz, theils auch als phosphorige Säure enthielt. Selbstverständlich lässt sich vorher die Luft aus dem ganzen Apparate durch Kohlensäure verdrängen, indem man durch das Ventil des Dampfapparates Kohlensäure einleitet; bei etwaiger Unterbrechung der Operation lässt sich wieder in gleicher Weise Kohlensäure einleiten um eine Oxydation zu verhindern. Ich kann dieses Verfahren auf's beste anempfehlen. Ein ähnlicher Uebelstand tritt bei der Darstellung der Blausäure auf; ich habe nun dieses Verfahren auch geprüft und bei Anwendung von etwas concentrirterer Schwefelsäure, ohne dass das lästige Stossen eingetreten wäre, nahezu die berechnete Menge von Blausäure erhalten.

Apparat zur Verhütung des zu weiten Eindampfens von Flüssigkeiten, zugleich auch Sicherheitsvorrichtung für Wasserbäder.

Von

E. Geyer.

Beim Eindampfen von Lösungen bis zu bestimmter Grenze, sowie beim Gebrauch von Wasserbädern ist stets eine zeitraubende Aufsicht nöthig, um das zu weite Eindampfen resp. Austrocknen zu verhüten. Für Wasserbäder speciell hat Herr K. Reuss*) eine Sicherheitsvorrichtung construirt, die aber einer besondern Einrichtung des Brenners bedarf. Folgender kleine, leicht zu construirende und einzuschaltende Apparat ermöglicht es das Durchbrennen von Wasserbädern, sowie das zu weite Eindampfen von Flüssigkeiten ohne jede Aufsicht zu verhüten. Derselbe wird seit langer Zeit im Laboratorium benutzt und hat sich selbst beim heftigsten Sieden bewährt.

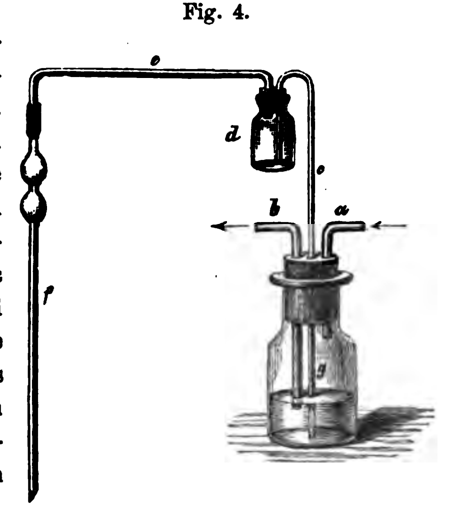
Die Construction des Apparates ergibt sich aus der Figur 4. Die Flasche g hat einen Inhalt von 125 CC.

---

*) Diese Zeitschrift 9, 336.

Der Apparat wird so eingeschaltet, dass das Gas durch die Röhre a in die Flasche g und von da durch die Röhre b nach dem Brenner geht. In g ist so viel Wasser, dass das untere Ende von b vorerst abgesperrt und so der Durchgang des Gases aufgehoben ist. Durch Einblasen in b wird soviel Wasser durch den Heber c in die Flasche d gedrückt, dass b frei wird und das Gas nach dem Brenner strömen kann. Der Heber c würde aber sofort d entleeren und b abschliessen, wenn in die Röhre f Luft eindringen könnte. Dieses Rohr f taucht nun mit seinem untern Ende soweit in die abzudampfende Flüssigkeit, als man dieselbe eindampfen will (bei Wasserbädern natürlich bis auf den Boden). Der Heber c kann also d nicht eher entleeren, als bis die Flüssigkeit soweit eingedampft ist, dass in f Luft eindringen kann. Dann wird natürlich das aus d nach g fliessende Wasser den Durchgang des Gases aufheben und die Flamme verlöschen.

Fig. 4.



Beim Gebrauch des Apparates befestigt man denselben so, dass f bis zu dem gewünschten Punkte in die abzudampfende Flüssigkeit eintaucht. Dann wird a mit der Gasleitung verbunden und durch Einblasen in b das nöthige Wasser nach d gehoben, doch muss der Heber gefüllt bleiben. Die Flüssigkeit steigt in f etwas in die Höhe bis sie der Wassersäule in c das Gleichgewicht hält; b wird nun mit dem Brenner verbunden.

Das Rohr f muss weit und unten schief geschliffen sein, da sonst die Luft die Adhäsion der Flüssigkeit in f schwer überwindet. Die kugelförmigen Erweiterungen von f verhindern das Fortreissen von etwas Flüssigkeit nach d, was sonst zuletzt eintreten würde.

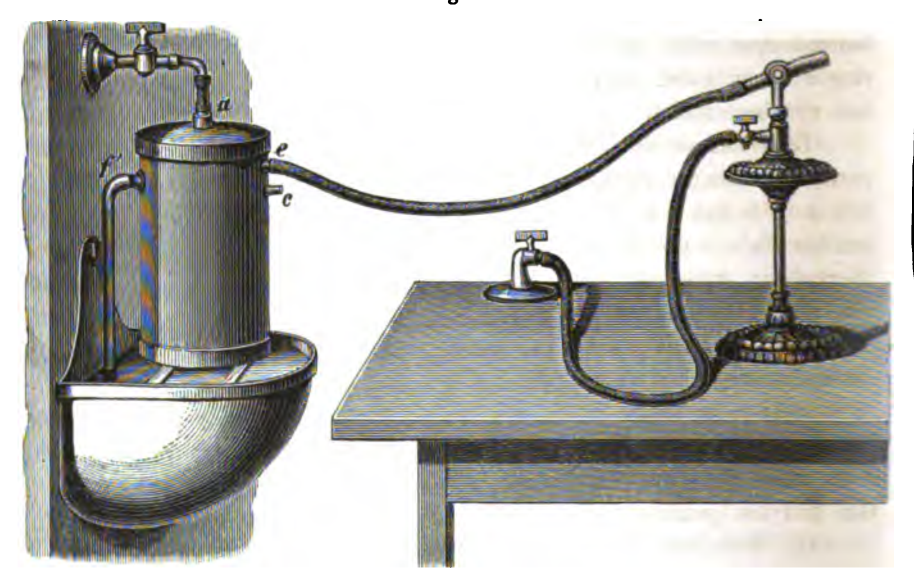
Ein Wassergebläse.

Von

D. O. Knublauch.
Chemiker in Cöln.

Die Construction dieses Apparates, dessen Ansicht Fig. 5 und dessen innere Einrichtung Fig. 6 veranschaulicht, ist folgende:

Fig. 5.



Bei a (Fig. 5) strömt das Wasser aus dem Hahn einer Wasserleitung ein. Der bei b contrahirte Strahl reisst Luft, die bei c freien Zutritt hat, mit und in dem Kasten (d d[1]) sammelt sich ein Gemenge von Luft und Wasser. Die comprimirte Luft entweicht durch die Oeffnung e, an welche der mit dem Löthrohr in Verbindung stehende Schlauch angelegt wird, bei f f[1] wird das überschüssige Wasser abgepresst.

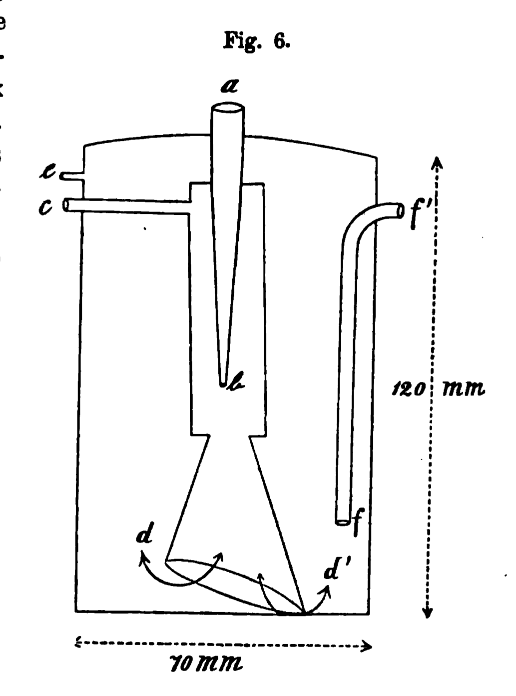
Der Apparat (Kasten), wie ich denselben anfertigen liess, hat nur eine Höhe von 120^{mm} und eine Breite von 70^{mm}; ist also sehr leicht zu handhaben und an beliebigen Stellen anzubringen.

Beim Gebrauch befestigt man das Rohr a mit einem Wasserhahn, zweckmässig über einem Becken mit Abfluss, durch einen haltbaren Schlauch, den man fest umbindet, damit bei der eintretenden Spannung

der Apparat nicht losgerissen wird. Der Apparat selbst wird unten passend unterstützt und das ablaufende Wasser bei f' durch einen Schlauch zum Abfluss des Beckens geführt.

Beim Gebrauch öffne man den Wasserhahn vorsichtig, damit der Druck nicht zu plötzlich eintritt. Je nach der Stärke des Druckes der Leitung bekommt man schon bei geringer Drehung des Hahnes den richtigen Effect.

Fig. 6.



Bei Gebrauch des Apparates ist man des, namentlich auf die Dauer so lästigen Blasens mit dem Munde überhoben; auch ist man mit dem Munde nicht im Stande eine so kräftige Oxydationsflamme zu erzeugen. Oxydations- oder Reductions-Flamme erhält man, je nachdem man die Zufuhr von Gas und Luft regulirt.

Ich liess den Apparat nur in angegebener Grösse anfertigen; es steht jedoch nichts im Wege demselben auch grössere Dimensionen zu geben, um auch andere Arbeiten mit der erzielten Flamme auszuführen.

Schliesslich erwähne ich noch, dass der Apparat auch zum Evacuiren (z. B. Filtriren) benutzt werden kann. Der Schlauch, der mit dem zu evacuirenden Gefässe in Verbindung steht, wird dann bei c befestigt, während e geöffnet bleibt.

Der Apparat wird von Warmbrunn & Quilitz in Berlin nach meinen Angaben und Maassen angefertigt.

Apparate zum Gebrauch in analytisch-chemischen Laboratorien.

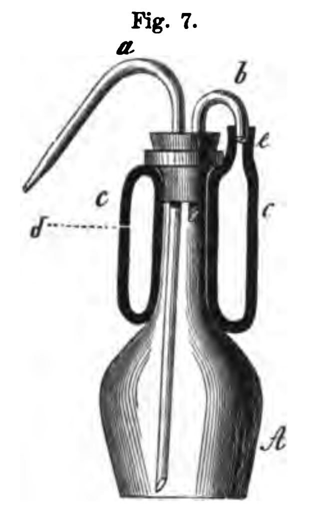
Von

A. Gawalovski.

1. Spritzflasche für heisses Wasser.

Die Spritzflasche für heisses Wasser, welche ich empfehle, ist in Anordnung der Glasröhren von der üblichen Spritzflasche nur in so ferne verschieden, als das Blasrohr b nach abwärts gekrümmt ist. Um den Hals der Flasche ist ferner ein hohler Kautschukring c c gelegt, der bei d eine kleine Oeffnung, bei e einen Rohransatz hat.

Fig. 7.



Die Wandung des Kautschukringes c c ist möglichst stark, jedoch so zu wählen, dass sich derselbe zusammendrücken lässt und nach aufgehobenem Drucke sich wieder von selbst ausdehnt. Wird derselbe dann mit der Hand zusammengequetscht, zugleich d mit dem Finger geschlossen, so dringt, in Folge der in A comprimirten Luft, ein continuirlicher Strahl heissen Wassers durch a. Will man diesen unterbrechen, so braucht man nur den Finger von d zu entfernen, und so die Innen- und Aussenspannung gleich zu machen.

Diese Spritzflasche hat die Vortheile, dass 1) das Blasen mit dem Munde erspart wird, dass 2) der Arbeitende von den heissen Wasserdämpfen nicht belästigt wird, und dass 3) der Kautschukring, als schlechter Wärmeleiter, bequemes Anfassen des Flaschenhalses gestattet.

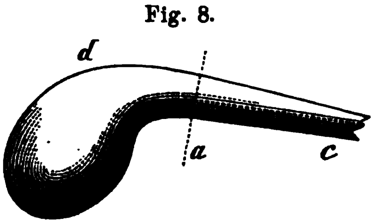
Noch sei bemerkt, dass das nach und nach in c c gesammelte Condensationswasser durch d abgegossen werden kann.

2. Gefäss zum Auflösen kohlensaurer Salze in Säuren.

Sollen bei Kalkstein-, Soda-, Pottasche-Analysen gewogene Mengen dieser kohlensauren Salze in Säuren gelöst werden, so ist man stets gezwungen, diese Operation in hochwandigen Bechergläsern oder langhalsigen Kolben vorzunehmen, um Verluste durch Brausen, Aufschäumen u. s. w. zu verhüten.

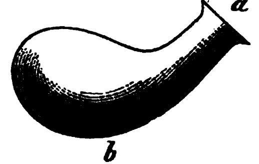
Die Anwendung der Bechergläser bedingt einen Uhrglasdeckel, dessen Abwaschen lästig ist und die Lösung ohne Grund vermehrt; — bei langhalsigen Kolben ist es meist sehr schwer, den zurückbleibenden Sand, Feldspath u. s. w. schnell und vollständig aufs Filter zu spülen. Hier empfiehlt sich folgendes Geräth:

Fig. 8.



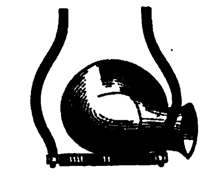
Eine dünnwandige kleine Retorte mit schwach gebogenem Halse (Fig. 8) wird bei a abgeschnitten und der Rand über der Flamme ausgebogen (Fig. 9).

Fig. 9.



Trägt man Sorge dafür, dass die Mündung reichlich $3\frac{1}{2}$ CC. Diameter hat, so kann diese Retorte direct auf die Wage gebracht, und das zu untersuchende Material gleich hineingewogen werden (Fig. 10). Die zugegossene Säure löst dasselbe, ohne dass ein Verspritzen möglich wird, wenn die Retorte in der aus Fig. 8 ersichtlichen Weise gehalten wird. Die gelösten Theile werden nun bequem aufs Filter gebracht, der suspendirte Sand, Thonsilicate etc. jedoch rasch und einfach nachgespült, indem man dieselben im Theile d (Fig. 8) sich ansammeln lässt, sodann die Retorte umdreht, so dass der Bauch nach unten zu stehen kommt, und etwas Wasser einspritzt; wird nun die Retorte rasch umgedreht, so lässt sich sämmtlicher Satz aufs Filter bringen. Durch dieses einfache Hilfsgeräthe, das sich jeder selbst anfertigen kann, werden die oft lästigen vielen Spülwasser vermieden.

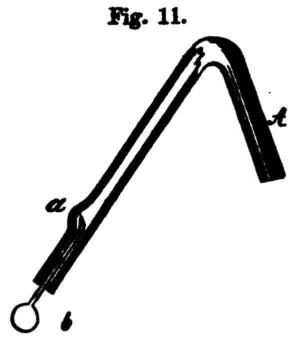
Fig. 10.



3. Heber zur Ausstüssung mittelst continuirlichen Stromes bei Filtration von Niederschlägen, welche nicht quantitativ bestimmt werden sollen, u. s. w.

Die Vorrichtung (Fig. 11) besteht in einem einfachen Schenkelheber A, der am längeren Schenkel bei a ausgebaucht ist. In diesem Schenkel steckt ein ungefülltes Thermometerkügelchen b, dessen Rohr

Fig. 11.



bei a ein kleines Häkchen hat, um das Herausfallen aus dem Schenkel zu hindern. Die Glaskugel b wirkt als Schwimmer, zugleich aber auch als Ventil. Wird der kurze Schenkel in die Aussüssflüssigkeit gebracht und der längere in das Filter, so ist einleuchtend, dass der Heber nur so lange spielt, als das Niveau im Trichter niedrig genug ist; hat sich dieser nach und nach bis oben gefüllt, so schliesst bei richtiger Anordnung die Kugel b den Heber, bis der Flüssigkeitsstand wieder niedriger geworden, wodurch dann das Spiel von Neuem beginnt.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Zur Bestimmung der Essigsäure im holzessigsauren Kalk.

Von

R. Fresenius.

(Hierzu Fig. 1 auf Taf. II.)

Im 5. Band dieser Zeitschrift S. 315 ff. habe ich eine Methode zur Prüfung des aus rohem oder rectificirtem Holzessig dargestellten essigsauren Kalkes mitgetheilt, welche darauf beruht, dass man den essigsauren Kalk in einem geeigneten Destillirapparate mit Wasser- und Phosphorsäure zusammenbringt, die Essigsäure abdestillirt und mit Normal-Natronlauge bestimmt. Da es um die Essigsäure vollständig abzudestilliren erforderlich ist, mehrmals von Neuem Wasser in das Retörtchen zu bringen, dies ohne vorheriges Abkühlen nicht geschehen kann und dabei auch leicht ein kleiner Verlust entsteht, so habe ich die Methode in der Weise wesentlich verbessert, dass ich das Nachfüllen des Wassers durch Einleiten von Dampf ersetze.

Den Apparat, dessen ich mich bediene, zeigt Fig. 1 auf Taf. II.

In das in einem kleinen Sandbade stehende Retörtchen a mit anfangs aufwärts, dann abwärts gebogenem Halse, kommt der abgewogene

essigsaure Kalk (etwa 5 Grm.), ferner 50 CC. von Salpetersäure freie Phosphorsäure von 1,2 spec. Gew. und 50 CC. Wasser. Der abwärts gerichtete ausgezogene Theil des Retörtchenhalses ist durch ein Stück Kautschukschlauch mit dem Kühlrohr des gläsernen Kühlapparates verbunden. Bei der Destilation umgibt man den aufwärts gerichteten Theil des Retortenhalses mit einer Papierhülle.

b ist der als Vorlage dienende 250, oder bei hochgradigen essigsauren Kalken 500 CC. fassende Messkolben.

c ist die zur Erzeugung des Wasserdampfes bestimmte Kochflasche. Die zwei Theile der Röhre d sind bei e durch ein mit Schraubenquetschhahn versehenes Stück Kautschukschlauch verbunden; das in das Retörtchen tauchende Röhrenende ist etwas ausgezogen. Die Röhre f führt in den Probecylinder g, der zu etwa ein Drittel mit Quecksilber gefüllt ist und — fest eingefügt in einen grossen Kork — in einem Becherglase mit kaltem Wasser steht. Die letztere Vorrichtung dient als Sicherheitsventil und gestattet eine beliebige Regulirung des Dampfstromes. Hat man ein kleines Dampfkesselchen mit Sicherheitsventil zur Disposition, so führt man den Dampf aus diesem nach a, nur muss dafür gesorgt werden, dass man den Dampfstrom genau reguliren kann.

Man destillirt nun zunächst bei geschlossenem Quetschhahn e bis auf einen kleinen dicklichen Flüssigkeitsrest ab und sorgt dabei durch vorsichtiges Erhitzen, dass die zum Aufschäumen geneigte Flüssigkeit nicht übersteigt. Sobald der Retorteninhalt wieder anfängt zu schäumen, vermindert man die Erhitzung des kleinen Sandbades und lässt durch vorsichtiges Oeffnen von e Dampf zu, der natürlich die nöthige Spannung haben muss. Man destillirt in dieser Weise weiter, bis die zuletzt übergehenden Tropfen nicht mehr sauer reagiren. Durch gelinderes oder stärkeres Erhitzen des kleinen Sandbades und durch mehr oder minder weites Oeffnen des Schrauben-Quetschhahnes e lässt sich die Operation ganz nach Belieben reguliren und in weit kürzerer Zeit beendigen als dies ohne Anwendung von Dampf möglich ist.

Dass der Inhalt der Vorlage schliesslich bis zur Marke aufgefüllt und aliquote Theile mit Normalnatronlauge auf ihren Säuregehalt wie auf einen etwaigen Gehalt an Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure geprüft werden, ergibt sich aus meiner früheren Mittheilung.

Zur Bestimmung der Kohlensäure.

Von

R. Fresenius.

Als Anhang zu der Arbeit von Jul. Hessert,*) in welcher Versuche über die Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen nach der Methode von Persoz**) mitgetheilt sind, spricht sich Herr Professor Volhard in tadelnder Weise über den von mir in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl. 449 empfohlenen Apparat aus und sagt, der Apparat sei so complicirt, dass dadurch das eigentlich sehr einfache analytische Verfahren der Kohlensäurebestimmung zu einer recht mühsamen und langwierigen Operation werde.

Da der fragliche Apparat, wie alle Apparate, welche ich empfohlen habe und empfehle, durch die vielfältigsten Versuche geprüft und erprobt ist, da seine Einrichtungen auf den durch genaue Versuche festgestellten Thatsachen beruhen, die ich in meinen Mittheilungen über das Trocknen der Gase***) und über das Verhalten der verschiedenen Absorptionsmittel gegen kohlensäurehaltige Luft †) niedergelegt habe, und da der Apparat in meinem Laboratorium fast täglich mit dem besten Erfolge benutzt wird, so muss ich den Volhard'schen Ausstellungen mit einigen Worten entgegentreten.

Den von mir empfohlenen Apparat habe ich mit den Worten eingeführt:

«Dieses Verfahren (Bestimmung der Kohlensäure aus der Gewichtszunahme eines Absorptionsapparates), früher seltener angewandt, ist namentlich von Kolbe ††) sehr empfohlen worden. Ich habe mich bemüht, unter Benutzung aller von G. J. Mulder, Stolba und Kolbe gemachten Erfahrungen, demselben eine möglichst praktische Form zu geben und wende es seit 10 Jahren fast ausschliesslich an.»

Da ich dem Apparate eine ganz allgemeine, für die mannigfachsten Verhältnisse passende Einrichtung geben wollte, so musste ich zunächst danach trachten, dass man den Zufluss der Säure besser reguliren kann,

---

*) Ann. Chem. 176, 136.

**) Compt. rend. 53, 239. — Diese Zeitschrift 1, 83. — Meine Anleitung zur quant. Anal. 6. Aufl. 451.

***) Diese Zeitschr. 4, 177.

†) Diese Zeitschr. 5, 87.

††) Annal. der Chem. und Pharm. 119, 130. — Diese Zeitschrift 1, 81.

als es bei dem Kolbe'schen Apparate möglich ist. Das mit Quetschhahn versehene, nach Art einer Sicherheitsröhre gebogene Trichterrohr entspricht diesem Zwecke vollkommen. Dass man anstatt eines solchen auch einen Scheidetrichter anwenden kann, der aus einer kleinen Kugel besteht, an welche einerseits ein mit Stopfen verschliessbarer Tubulus, andererseits ein enges Rohr mit Glashahn angesetzt ist, (wie ihn Volhard empfiehlt), stelle ich nicht in Abrede, kann aber nicht zugeben, dass diese Einrichtung, welche man eigens anfertigen lassen muss, praktischer sei, als die von mir empfohlene.

Gilt es, Kohlensäure in mehr oder weniger reinen und durch Säure leicht zersetzbaren kohlensauren Salzen zu bestimmen, wobei eine langsame und gleichmässige Gasentwickelung leicht bewirkt werden kann, so ist das Auffangen des Gases im Kaliapparat bekanntlich eine sehr bequeme und gute Methode. Zwingen dagegen die Umstände zur Anwendung eines grösseren Zersetzungskolbens, wie es z. B. bei der Bestimmung der Kohlensäure in Ackererden der Fall ist, — schäumt die Flüssigkeit beim Erhitzen, wie diess bei schleimigen Flüssigkeiten vorkommt, so dass man mit dem Erhitzen nicht immer gleichmässig fortfahren kann, — zersetzen sich kohlensaure Salze schwierig und erst in einer der Siedehitze nahen Temperatur, so bieten Mulder'sche Natronkalkröhren zur Absorption der Kohlensäure grosse Vortheile gegenüber einem Kaliapparat, denn man erhält in solchen Fällen die Kohlensäure gemischt mit viel atmosphärischer Luft und in einem keineswegs gleichmässigen Strome. Es ist dies der Grund, weshalb ich bei einem Apparate, der in allen Fällen genügen soll, den Natronkalkröhren den Vorzug gegeben habe und wohl auch stets geben werde. Dass man in einfachen Fällen anstatt der Natronkalkröhren auch einen Kaliapparat anwenden kann, versteht sich von selbst, doch muss demselben stets, namentlich wenn die Kohlensäure mit viel Luft gemischt auftritt, zur sicher vollständigen Absorption der Kohlensäure und zur Bindung des aus der Kalilauge entführten Wasserdampfes ein am Ende Chlorcalcium enthaltendes Natronkalkröhrchen folgen und die Anordnung wird alsdann in keiner Weise eine einfachere.

Ich wende mich nun zu Volhard's Einwürfen gegen meine Vorrichtungen zum Trocknen der Kohlensäure. Er sagt: «Wenn man das Zersetzungskölbchen möglichst klein nimmt, so genügt ein Chlorcalciumrohr, um den Wasserdampf vollständig zurückzuhalten» und fügt später zu: «In das Chlorcalciumrohr kann man nach dem Chlorcalcium eine kurze Schicht Kupfervitriolbimsstein geben.»

Ich bemerke zunächst, dass ich den von Stolba empfohlenen Kupfervitriolbimsstein in den Kolbe'schen Apparat eingeschaltet habe, um dem Entweichen von Chlorwasserstoff bei längerem Erhitzen der Flüssigkeit vorzubeugen; er bietet — wenn er nur bei 150—160° C. und nicht bei 250° C. getrocknet worden ist*) — den weiteren Vortheil, dass er auch etwa mit der Kohlensäure entweichenden Schwefelwasserstoff vollständig zurück hält. Da unter Umständen der Kupfervitriolbimsstein an durch Chlcoralcium getrocknete Luft wieder etwas Feuchtigkeit abgeben kann, so muss jenem wieder Chlorcalcium folgen, wie dies bei meinem Apparate der Fall ist.

Was nun das Trocknen der Kohlensäure mit Chlorcalcium selbst betrifft, so kommt es natürlich nicht auf die Zahl der Chlorcalciumröhren, sondern auf die Länge der Chlorcalciumschicht an und man kann natürlich ein ebenso vollständiges Trocknen der Kohlensäure durch ein längeres wie durch zwei kürzere Chlorcalciumröhren bewirken; auch kann man getrost in einem längeren Rohre Kupfervitriolbimsstein zwischen Chlorcalcium schichten.

Lässt man aber dieses eine Chlorcalciumrohr unmittelbar dem Entwickelungsgefässe folgen, so ist bei Zersetzungen, welche andauernderes Erhitzen nothwendig machen, ein Uebergehen von relativ viel Wasser in dieses Chlorcalciumrohr nicht zu vermeiden, so dass man es alsdann oft schon nach einer Operation neu füllen muss. Bei der von mir empfohlenen Einrichtung nimmt das dem Entwickelungskolben zunächst folgende leere oder nur in der unteren Biegung etwas Chlorcalcium enthaltende U förmige Rohr bei weitem den grössten Theil des übergehenden Wassers auf. Nur dieses Rohr wird daher, wenn nöthig, entleert; das erste ganz mit Chlorcalcium gefüllte Rohr dagegen kann sehr lange und die beiden folgenden Trockenröhren, von denen die erste Kupfervitriolbimsstein die folgende Chlorcalcium enthält, können auf fast unbegrenzte Zeit benutzt werden, Dasselbe gilt von dem Natronkalk und Chlorcalcium enthaltenden Schutzrohre.

Man erkennt auf den ersten Blick, dass man einen solchen Apparat dann nicht herrichten wird, wenn man einmal eine Kohlensäurebestimmung in einem kohlensauren Salze zu machen hat, sondern dass der Apparat, als ein für alle Fälle passender, zu stetem und dauerndem Gebrauche bestimmter zu betrachten ist. Bei jedem neuen Versuche schal-

*) Diese Zeitschr. 10, 76.

tet man alsdann in den fertig dastehenden Apparat ein frisch gefülltes Natronkalkrohr oder unter Umständen zwei derselben ein. Alle anderen Röhren sind und bleiben ein für alle Mal fest mit einander verbunden, und verlieren den luftdichten Schluss, wenn man Gummistopfen oder gut gebohrte und versiegelte Korkstopfen verwendet hat, keineswegs so oft und leicht, wie dies Volhard angibt.

Weshalb es bequemer sein soll, die zur Verdrängung der Kohlensäure bestimmte gereinigte Luft mittelst eines Gasometers durch den Apparat zu drücken, wie dies Volhard empfiehlt, als sie hindurchzusaugen, wie ich dies angerathen habe, kann ich nicht einsehen. Im ersten Falle muss man ein Gasometer auf dem Arbeitstisch aufstellen, im letzteren verbindet man das Ausgangsende des Apparates einfach durch ein Stück Gummischlauch mit dem Saughahn der Wasserluftpumpe, der auf dem Tisch aufgeschraubt ist oder verwendet, falls man diese Einrichtung nicht hat, einen einfachen Aspirator.

Da der Apparat in Betreff der Genauigkeit der Resultate gar nichts zu wünschen übrig lässt und da er gestattet in einem Tage eine grössere Reihe von Bestimmungen ohne alle Uebereilung auszuführen, so werden Chemiker, die denselben in richtiger Weise benutzt haben, schwerlich dem Volhard'schen Urtheile beistimmen können, dass eine mit dem fraglichen Apparate ausgeführte Kohlensäurebestimmung eine recht mühsame und langwierige Operation sei.

Beitrag zur Bestimmung des Rohrzuckers mittelst Fehling'scher Lösung.

Von

Carl Nicol.

Es ist bekannt, dass zur Bestimmung des Rohrzuckers mittelst Fehling'scher Lösung derselbe erst in eine Zuckerart übergeführt werden muss, welche auf genanntes Reagens reducirend wirkt, und es sind zu diesem Zweck verschiedene Verfahren im Gebrauch.

Die Inversion gelingt vollständig, wenn man 2 bis 3 Grm. Rohrzucker in zugeschmolzenen Röhren mit etwa 35 bis 40 CC. schwach angesäuerten Wassers (1,5 bis 2 CC. verdünnte Schwefelsäure von

1,12 spec. Gew. auf 1000 CC. Wasser) 3 Stunden lang im Paraffinbade bei 120 bis 135 ⁰ C. digerirt. Diese Art der Ueberführung hat jedoch den Nachtheil, dass man ziemlich genau die angegebene Temperatur und Säurequantität einhalten muss, da beim Uebersteigen von 135 ⁰ C. durch Caramelisirung immer Verluste entstehen und bei grösserem Säurezusatz eben solche Verluste eintreten. Abgesehen davon, ist das Arbeiten mit zugeschmolzenen Röhren zeitraubend. Auch beim Erhitzen einer Rohrzuckerlösung ohne jeden Säurezusatz gelingt die Inversion vollständig,*) jedoch muss dann an Stelle des 3stündigen Erhitzens ein 6stündiges treten.

Leichter und einfacher kommt man zum Ziele, wenn man in offenen Gefässen arbeitet, jedoch sind Temperatur, Säurequantität und Zeitdauer der Einwirkung sehr verschieden angegeben worden. So gibt z. B. Gentele**) an: Zur Bestimmung von Rohrzucker löst man circa 1 Grm. in 40 CC. Wasser, setzt 25 % des Zuckergewichts concentrirte Salzsäure zu und erhitzt das Gemisch 10 Minuten lang im Wasserbade bei einer Temperatur von 54 bis 55 ⁰. Die Inversion soll eine vollständige sein.

Andere Chemiker geben eine Temperatur von 100 ⁰ und ein 2- bis 3stündiges Erhitzen als das geeignetste Verfahren an. Es schien mir deshalb von Interesse zu sein, genau die Zeit, Temperatur und Säuremenge festzustellen, um eine bestimmte Quantität Rohrzucker oder Rohrzucker enthaltender Substanz vollständig und ohne Verlust durch Caramelisirung in die zur Bestimmung mittelst Fehling'scher Kupferlösung geeignetste Form überzuführen, und es wurden zu dem Zweck folgende Versuche angestellt.

Der zu den Versuchen verwendete Rohrzucker wurde durch Umkrystallisiren eines wasserhellen Kandis erhalten und ergab die Elementaranalyse nachstehende Resultate.

C_{12} . . .	144	42,11	gefunden	42,19
H_{22} . . .	22	6,43	«	6,51
O_{11} . . .	176	51,46	«	51,30
$C_{12}H_{22}O_{11}$ . . .	342	100,00	«	100,00

*) W. Pillitz; diese Zeitschrift 10, 457.
**) Dingler's polyt. Journ. 152, 68.

I. Ueberführung des Rohrzuckers in zugeschmolzenen Röhren.

A. Unter Anwendung von Säuren:

1) 2 Grm. Rohrzucker (bei 100⁰ getrocknet) wurden mit 30 CC. sehr verdünnter Schwefelsäure (2 CC. Schwefelsäure von 1,160 spec. Gew. in einem Liter Wasser) 3 Stunden im Paraffinbad bei einer Temperatur von 130⁰ C. digerirt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt auf 500 CC. gebracht und mittelst Fehling'scher Lösung titrirt.

   10 CC. Fehling'sche Lösung brauchten im Mittel von drei Versuchen 11,82 CC. Zuckerlösung. Demnach wurden anstatt 2 Grm. Rohrzucker 2,0093 Grm. gefunden, also 100,46 anstatt 100.

2) 1 Grm. Rohrzucker (bei 100⁰ getrocknet) wurde mit 30 CC. obiger Schwefelsäure 3 Stunden bei 120⁰ Cels. im Paraffinbad digerirt und nach dem Erkalten der Inhalt der Röhre auf 250 CC. gebracht.

   10 CC. Fehling'sche Lösung brauchten im Mittel von drei Versuchen 12,00 CC. Zuckerlösung. Demnach wurden anstatt 1 Grm. Rohrzucker 0,9895 Grm. gefunden, also nur 98,95%.

B. Ohne Zusatz einer Säure:

3) 2 Grm. Rohrzucker (bei 100⁰ getrocknet) wurden in 30 CC. Wasser gelöst, 6 Stunden lang im Paraffinbade der Temperatur von 130⁰ ausgesetzt und nach dem Erkalten auf 500 CC. gebracht.

   10 CC. Fehling'sche Lösung brauchten im Mittel von 3 Versuchen 11,96 CC. Zuckerlösung. Demnach wurden anstatt 2 Grm. Rohrzucker nur 1,9857 Grm. gefunden, also 99,285%, Differenz: 0,715%.

   Aus diesen drei Versuchen geht hervor, dass die Inversion in zugeschmolzenen Röhren mit oder ohne Säurezusatz vollständig gelingt, sobald man die Temperatur und Säurequantität genau einhält.

II. Ueberführung des Rohrzuckers in offenen Gefässen.

A. Bei 54—55⁰ Cels.

4) 1 Grm. Rohrzucker (bei 100⁰ getrocknet) wurde in einem 250 CC. Kolben in 200 CC. Wasser gelöst und nach dem Zusatz von 10 Tropfen Salzsäure von 1,110 spec. Gew. 10 Minuten im Wasserbad einer Temperatur von 54 — 55⁰ C. ausgesetzt. Nach der Ein-

Apparate zum Gebrauch in analytisch-chemischen Laboratorien.

Von

A. Gawalovski.

1. Spritzflasche für heisses Wasser.

Die Spritzflasche für heisses Wasser, welche ich empfehle, ist in Anordnung der Glasröhren von der üblichen Spritzflasche nur in so ferne verschieden, als das Blasrohr b nach abwärts gekrümmt ist. Um den Hals der Flasche ist ferner ein hohler Kautschukring c c gelegt, der bei d eine kleine Oeffnung, bei e einen Rohransatz hat.

Fig. 7.



Die Wandung des Kautschukringes c c ist möglichst stark, jedoch so zu wählen, dass sich derselbe zusammendrücken lässt und nach aufgehobenem Drucke sich wieder von selbst ausdehnt. Wird derselbe dann mit der Hand zusammengequetscht, zugleich d mit dem Finger geschlossen, so dringt, in Folge der in A comprimirten Luft, ein continuirlicher Strahl heissen Wassers durch a. Will man diesen unterbrechen, so braucht man nur den Finger von d zu entfernen, und so die Innen- und Aussenspannung gleich zu machen.

Diese Spritzflasche hat die Vortheile, dass 1) das Blasen mit dem Munde erspart wird, dass 2) der Arbeitende von den heissen Wasserdämpfen nicht belästigt wird, und dass 3) der Kautschukring, als schlechter Wärmeleiter, bequemes Anfassen des Flaschenhalses gestattet.

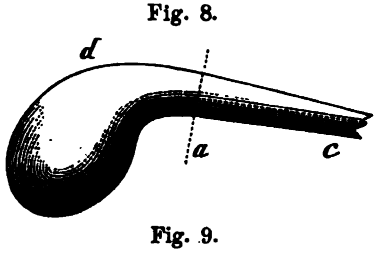
Noch sei bemerkt, dass das nach und nach in c c gesammelte Condensationswasser durch d abgegossen werden kann.

2. Gefäss zum Auflösen kohlensaurer Salze in Säuren.

Sollen bei Kalkstein-, Soda-, Pottasche-Analysen gewogene Mengen dieser kohlensauren Salze in Säuren gelöst werden, so ist man stets gezwungen, diese Operation in hochwandigen Bechergläsern oder langhalsigen Kolben vorzunehmen, um Verluste durch Brausen, Aufschäumen u. s. w. zu verhüten.

Die Anwendung der Bechergläser bedingt einen Uhrglasdeckel, dessen Abwaschen lästig ist und die Lösung ohne Grund vermehrt; — bei langhalsigen Kolben ist es meist sehr schwer, den zurückbleibenden Sand, Feldspath u. s. w. schnell und vollständig aufs Filter zu spülen. Hier empfiehlt sich folgendes Geräth:

Fig. 8.

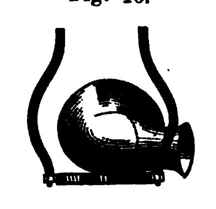


Eine dünnwandige kleine Retorte mit schwach gebogenem Halse (Fig. 8) wird bei a abgeschnitten und der Rand über der Flamme ausgebogen (Fig. 9).

Fig. 9.

Trägt man Sorge dafür, dass die Mündung reichlich $3^1/_2$ CC. Diameter hat, so kann diese Retorte direct auf die Wage gebracht, und das zu untersuchende Material gleich hineingewogen werden (Fig. 10). Die zugegossene Säure löst dasselbe, ohne dass ein Verspritzen möglich wird, wenn die Retorte in der aus Fig. 8 ersichtlichen Weise gehalten wird. Die gelösten Theile werden nun bequem aufs Filter gebracht, der suspendirte Sand, Thonsilicate etc. jedoch rasch und einfach nachgespült, indem man dieselben im Theile d (Fig. 8) sich ansammeln lässt, sodann die Retorte umdreht, so dass der Bauch nach unten zu stehen kommt, und etwas Wasser einspritzt; wird nun die Retorte rasch umgedreht, so lässt sich sämmtlicher Satz aufs Filter bringen. Durch dieses einfache Hilfsgeräthe, das sich jeder selbst anfertigen kann, werden die oft lästigen vielen Spülwasser vermieden.

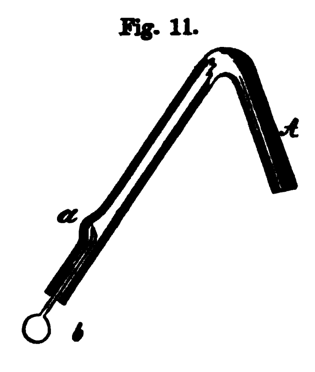
Fig. 10.



3. Heber zur Aussüssung mittelst continuirlichen Stromes bei Filtration von Niederschlägen, welche nicht quantitativ bestimmt werden sollen, u. s. w.

Die Vorrichtung (Fig. 11) besteht in einem einfachen Schenkelheber A, der am längeren Schenkel bei a ausgebaucht ist. In diesem Schenkel steckt ein ungefülltes Thermometerkügelchen b, dessen Rohr

Fig. 11.



bei a ein kleines Häkchen hat, um das Herausfallen aus dem Schenkel zu hindern. Die Glaskugel b wirkt als Schwimmer, zugleich aber auch als Ventil. Wird der kurze Schenkel in die Aussüssflüssigkeit gebracht und der längere in das Filter, so ist einleuchtend, dass der Heber nur so lange spielt, als das Niveau im Trichter niedrig genug ist; hat sich dieser nach und nach bis oben gefüllt, so schliesst bei richtiger Anordnung die Kugel b den Heber, bis der Flüssigkeitsstand wieder niedriger geworden, wodurch dann das Spiel von Neuem beginnt.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Zur Bestimmung der Essigsäure im holzessigsauren Kalk.

Von

R. Fresenius.

(Hierzu Fig. 1 auf Taf. II.)

Im 5. Band dieser Zeitschrift S. 315 ff. habe ich eine Methode zur Prüfung des aus rohem oder rectificirtem Holzessig dargestellten essigsauren Kalkes mitgetheilt, welche darauf beruht, dass man den essigsauren Kalk in einem geeigneten Destillirapparate mit Wasser- und Phosphorsäure zusammenbringt, die Essigsäure abdestillirt und mit Normal-Natronlauge bestimmt. Da es um die Essigsäure vollständig abzudestilliren erforderlich ist, mehrmals von Neuem Wasser in das Retörtchen zu bringen, dies ohne vorheriges Abkühlen nicht geschehen kann und dabei auch leicht ein kleiner Verlust entsteht, so habe ich die Methode in der Weise wesentlich verbessert, dass ich das Nachfüllen des Wassers durch Einleiten von Dampf ersetze.

Den Apparat, dessen ich mich bediene, zeigt Fig. 1 auf Taf. II.

In das in einem kleinen Sandbade stehende Retörtchen a mit anfangs aufwärts, dann abwärts gebogenem Halse, kommt der abgewogene

essigsaure Kalk (etwa 5 Grm.), ferner 50 CC. von Salpetersäure freie Phosphorsäure von 1,2 spec. Gew. und 50 CC. Wasser. Der abwärts gerichtete ausgezogene Theil des Retörtchenhalses ist durch ein Stück Kautschukschlauch mit dem Kühlrohr des gläsernen Kühlapparates verbunden. Bei der Destilation umgibt man den aufwärts gerichteten Theil des Retortenhalses mit einer Papierhülle.

b ist der als Vorlage dienende 250, oder bei hochgradigen essigsauren Kalken 500 CC. fassende Messkolben.

c ist die zur Erzeugung des Wasserdampfes bestimmte Kochflasche. Die zwei Theile der Röhre d sind bei e durch ein mit Schraubenquetschhahn versehenes Stück Kautschukschlauch verbunden; das in das Retörtchen tauchende Röhrenende ist etwas ausgezogen. Die Röhre f führt in den Probecylinder g, der zu etwa ein Drittel mit Quecksilber gefüllt ist und — fest eingefügt in einen grossen Kork — in einem Becherglase mit kaltem Wasser steht. Die letztere Vorrichtung dient als Sicherheitsventil und gestattet eine beliebige Regulirung des Dampfstromes. Hat man ein kleines Dampfkesselchen mit Sicherheitsventil zur Disposition, so führt man den Dampf aus diesem nach a, nur muss dafür gesorgt werden, dass man den Dampfstrom genau reguliren kann.

Man destillirt nun zunächst bei geschlossenem Quetschhahn e bis auf einen kleinen dicklichen Flüssigkeitsrest ab und sorgt dabei durch vorsichtiges Erhitzen, dass die zum Aufschäumen geneigte Flüssigkeit nicht übersteigt. Sobald der Retorteninhalt wieder anfängt zu schäumen, vermindert man die Erhitzung des kleinen Sandbades und lässt durch vorsichtiges Oeffnen von e Dampf zu, der natürlich die nöthige Spannung haben muss. Man destillirt in dieser Weise weiter, bis die zuletzt übergehenden Tropfen nicht mehr sauer reagiren. Durch gelinderes oder stärkeres Erhitzen des kleinen Sandbades und durch mehr oder minder weites Oeffnen des Schrauben-Quetschhahnes e lässt sich die Operation ganz nach Belieben reguliren und in weit kürzerer Zeit beendigen als dies ohne Anwendung von Dampf möglich ist.

Dass der Inhalt der Vorlage schliesslich bis zur Marke aufgefüllt und aliquote Theile mit Normalnatronlauge auf ihren Säuregehalt wie auf einen etwaigen Gehalt an Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure geprüft werden, ergibt sich aus meiner früheren Mittheilung.

Zur Bestimmung der Kohlensäure.

Von

R. Fresenius.

Als Anhang zu der Arbeit von Jul. Hessert,*) in welcher Versuche über die Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen nach der Methode von Persoz**) mitgetheilt sind, spricht sich Herr Professor Volhard in tadelnder Weise über den von mir in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl. 449 empfohlenen Apparat aus und sagt, der Apparat sei so complicirt, dass dadurch das eigentlich sehr einfache analytische Verfahren der Kohlensäurebestimmung zu einer recht mühsamen und langwierigen Operation werde.

Da der fragliche Apparat, wie alle Apparate, welche ich empfohlen habe und empfehle, durch die vielfältigsten Versuche geprüft und erprobt ist, da seine Einrichtungen auf den durch genaue Versuche festgestellten Thatsachen beruhen, die ich in meinen Mittheilungen über das Trocknen der Gase***) und über das Verhalten der verschiedenen Absorptionsmittel gegen kohlensäurehaltige Luft†) niedergelegt habe, und da der Apparat in meinem Laboratorium fast täglich mit dem besten Erfolge benutzt wird, so muss ich den Volhard'schen Ausstellungen mit einigen Worten entgegentreten.

Den von mir empfohlenen Apparat habe ich mit den Worten eingeführt:

«Dieses Verfahren (Bestimmung der Kohlensäure aus der Gewichtszunahme eines Absorptionsapparates), früher seltener angewandt, ist namentlich von Kolbe††) sehr empfohlen worden. Ich habe mich bemüht, unter Benutzung aller von G. J. Mulder, Stolba und Kolbe gemachten Erfahrungen, demselben eine möglichst praktische Form zu geben und wende es seit 10 Jahren fast ausschliesslich an.»

Da ich dem Apparate eine ganz allgemeine, für die mannigfachsten Verhältnisse passende Einrichtung geben wollte, so musste ich zunächst danach trachten, dass man den Zufluss der Säure besser reguliren kann,

---

*) Ann. Chem. 176, 136.

**) Compt. rend. 53, 239. — Diese Zeitschrift 1, 83. — Meine Anleitung zur quant. Anal. 6. Aufl. 451.

***) Diese Zeitschr. 4, 177.

†) Diese Zeitschr. 5, 87.

††) Annal. der Chem. und Pharm. 119, 130. — Diese Zeitschrift 1, 81.

als es bei dem Kolbe'schen Apparate möglich ist. Das mit Quetschhahn versehene, nach Art einer Sicherheitsröhre gebogene Trichterrohr entspricht diesem Zwecke vollkommen. Dass man anstatt eines solchen auch einen Scheidetrichter anwenden kann, der aus einer kleinen Kugel besteht, an welche einerseits ein mit Stopfen verschliessbarer Tubulus, andererseits ein enges Rohr mit Glashahn angesetzt ist, (wie ihn Volhard empfiehlt), stelle ich nicht in Abrede, kann aber nicht zugeben, dass diese Einrichtung, welche man eigens anfertigen lassen muss, praktischer sei, als die von mir empfohlene.

Gilt es, Kohlensäure in mehr oder weniger reinen und durch Säure leicht zersetzbaren kohlensauren Salzen zu bestimmen, wobei eine langsame und gleichmässige Gasentwickelung leicht bewirkt werden kann, so ist das Auffangen des Gases im Kaliapparat bekanntlich eine sehr bequeme und gute Methode. Zwingen dagegen die Umstände zur Anwendung eines grösseren Zersetzungskolbens, wie es z. B. bei der Bestimmung der Kohlensäure in Ackererden der Fall ist, — schäumt die Flüssigkeit beim Erhitzen, wie diess bei schleimigen Flüssigkeiten vorkommt, so dass man mit dem Erhitzen nicht immer gleichmässig fortfahren kann, — zersetzen sich kohlensaure Salze schwierig und erst in einer der Siedehitze nahen Temperatur, so bieten Mulder'sche Natronkalkröhren zur Absorption der Kohlensäure grosse Vortheile gegenüber einem Kaliapparat, denn man erhält in solchen Fällen die Kohlensäure gemischt mit viel atmosphärischer Luft und in einem keineswegs gleichmässigen Strome. Es ist dies der Grund, weshalb ich bei einem Apparate, der in allen Fällen genügen soll, den Natronkalkröhren den Vorzug gegeben habe und wohl auch stets geben werde. Dass man in einfachen Fällen anstatt der Natronkalkröhren auch einen Kaliapparat anwenden kann, versteht sich von selbst, doch muss demselben stets, namentlich wenn die Kohlensäure mit viel Luft gemischt auftritt, zur sicher vollständigen Absorption der Kohlensäure und zur Bindung des aus der Kalilauge entführten Wasserdampfes ein am Ende Chlorcalcium enthaltendes Natronkalkröhrchen folgen und die Anordnung wird alsdann in keiner Weise eine einfachere.

Ich wende mich nun zu Volhard's Einwürfen gegen meine Vorrichtungen zum Trocknen der Kohlensäure. Er sagt: «Wenn man das Zersetzungskölbchen möglichst klein nimmt, so genügt ein Chlorcalciumrohr, um den Wasserdampf vollständig zurückzuhalten» und fügt später zu: «In das Chlorcalciumrohr kann man nach dem Chlorcalcium eine kurze Schicht Kupfervitriolbimsstein geben.»

Ich bemerke zunächst, dass ich den von Stolba empfohlenen Kupfervitriolbimsstein in den Kolbe'schen Apparat eingeschaltet habe, um dem Entweichen von Chlorwasserstoff bei längerem Erhitzen der Flüssigkeit vorzubeugen; er bietet — wenn er nur bei 150—160° C. und nicht bei 250° C. getrocknet worden ist*) — den weiteren Vortheil, dass er auch etwa mit der Kohlensäure entweichenden Schwefelwasserstoff vollständig zurück hält. Da unter Umständen der Kupfervitriolbimsstein an durch Chlcoralcium getrocknete Luft wieder etwas Feuchtigkeit abgeben kann, so muss jenem wieder Chlorcalcium folgen, wie dies bei meinem Apparate der Fall ist.

Was nun das Trocknen der Kohlensäure mit Chlorcalcium selbst betrifft, so kommt es natürlich nicht auf die Zahl der Chlorcalciumröhren, sondern auf die Länge der Chlorcalciumschicht an und man kann natürlich ein ebenso vollständiges Trocknen der Kohlensäure durch ein längeres wie durch zwei kürzere Chlorcalciumröhren bewirken; auch kann man getrost in einem längeren Rohre Kupfervitriolbimsstein zwischen Chlorcalcium schichten.

Lässt man aber dieses eine Chlorcalciumrohr unmittelbar dem Entwickelungsgefässe folgen, so ist bei Zersetzungen, welche andauernderes Erhitzen nothwendig machen, ein Uebergehen von relativ viel Wasser in dieses Chlorcalciumrohr nicht zu vermeiden, so dass man es alsdann oft schon nach einer Operation neu füllen muss. Bei der von mir empfohlenen Einrichtung nimmt das dem Entwickelungskolben zunächst folgende leere oder nur in der unteren Biegung etwas Chlorcalcium enthaltende U förmige Rohr bei weitem den grössten Theil des übergehenden Wassers auf. Nur dieses Rohr wird daher, wenn nöthig, entleert; das erste ganz mit Chlorcalcium gefüllte Rohr dagegen kann sehr lange und die beiden folgenden Trockenröhren, von denen die erste Kupfervitriolbimsstein die folgende Chlorcalcium enthält, können auf fast unbegrenzte Zeit benutzt werden, Dasselbe gilt von dem Natronkalk und Chlorcalcium enthaltenden Schutzrohre.

Man erkennt auf den ersten Blick, dass man einen solchen Apparat dann nicht herrichten wird, wenn man einmal eine Kohlensäurebestimmung in einem kohlensauren Salze zu machen hat, sondern dass der Apparat, als ein für alle Fälle passender, zu stetem und dauerndem Gebrauche bestimmter zu betrachten ist. Bei jedem neuen Versuche schal-

*) Diese Zeitschr. 10, 76.

tet man alsdann in den fertig dastehenden Apparat ein frisch gefülltes Natronkalkrohr oder unter Umständen zwei derselben ein. Alle anderen Röhren sind und bleiben ein für alle Mal fest mit einander verbunden, und verlieren den luftdichten Schluss, wenn man Gummistopfen oder gut gebohrte und versiegelte Korkstopfen verwendet hat, keineswegs so oft und leicht, wie dies Volhard angibt.

Weshalb es bequemer sein soll, die zur Verdrängung der Kohlensäure bestimmte gereinigte Luft mittelst eines Gasometers durch den Apparat zu drücken, wie dies Volhard empfiehlt, als sie hindurchzusaugen, wie ich dies angerathen habe, kann ich nicht einsehen. Im ersten Falle muss man ein Gasometer auf dem Arbeitstisch aufstellen, im letzteren verbindet man das Ausgangsende des Apparates einfach durch ein Stück Gummischlauch mit dem Saughahn der Wasserluftpumpe, der auf dem Tisch aufgeschraubt ist oder verwendet, falls man diese Einrichtung nicht hat, einen einfachen Aspirator.

Da der Apparat in Betreff der Genauigkeit der Resultate gar nichts zu wünschen übrig lässt und da er gestattet in einem Tage eine grössere Reihe von Bestimmungen ohne alle Uebereilung auszuführen, so werden Chemiker, die denselben in richtiger Weise benutzt haben, schwerlich dem Volhard'schen Urtheile beistimmen können, dass eine mit dem fraglichen Apparate ausgeführte Kohlensäurebestimmung eine recht mühsame und langwierige Operation sei.

Beitrag zur Bestimmung des Rohrzuckers mittelst Fehling'scher Lösung.

Von

Carl Nicol.

Es ist bekannt, dass zur Bestimmung des Rohrzuckers mittelst Fehling'scher Lösung derselbe erst in eine Zuckerart übergeführt werden muss, welche auf genanntes Reagens reducirend wirkt, und es sind zu diesem Zweck verschiedene Verfahren im Gebrauch.

Die Inversion gelingt vollständig, wenn man 2 bis 3 Grm. Rohrzucker in zugeschmolzenen Röhren mit etwa 35 bis 40 CC. schwach angesäuerten Wassers (1,5 bis 2 CC. verdünnte Schwefelsäure von

1,12 spec. Gew. auf 1000 CC. Wasser) 3 Stunden lang im Paraffinbade bei 120 bis 135 ⁰ C. digerirt. Diese Art der Ueberführung hat jedoch den Nachtheil, dass man ziemlich genau die angegebene Temperatur und Säurequantität einhalten muss, da beim Uebersteigen von 135 ⁰ C. durch Caramelisirung immer Verluste entstehen und bei grösserem Säurezusatz eben solche Verluste eintreten. Abgesehen davon, ist das Arbeiten mit zugeschmolzenen Röhren zeitraubend. Auch beim Erhitzen einer Rohrzuckerlösung ohne jeden Säurezusatz gelingt die Inversion vollständig,*) jedoch muss dann an Stelle des 3stündigen Erhitzens ein 6stündiges treten.

Leichter und einfacher kommt man zum Ziele, wenn man in offenen Gefässen arbeitet, jedoch sind Temperatur, Säurequantität und Zeitdauer der Einwirkung sehr verschieden angegeben worden. So gibt z. B. Gentele**) an: Zur Bestimmung von Rohrzucker löst man circa 1 Grm. in 40 CC. Wasser, setzt 25 % des Zuckergewichts concentrirte Salzsäure zu und erhitzt das Gemisch 10 Minuten lang im Wasserbade bei einer Temperatur von 54 bis 55 ⁰. Die Inversion soll eine vollständige sein.

Andere Chemiker geben eine Temperatur von 100 ⁰ und ein 2- bis 3stündiges Erhitzen als das geeignetste Verfahren an. Es schien mir deshalb von Interesse zu sein, genau die Zeit, Temperatur und Säuremenge festzustellen, um eine bestimmte Quantität Rohrzucker oder Rohrzucker enthaltender Substanz vollständig und ohne Verlust durch Caramelisirung in die zur Bestimmung mittelst Fehling'scher Kupferlösung geeignetste Form überzuführen, und es wurden zu dem Zweck folgende Versuche angestellt.

Der zu den Versuchen verwendete Rohrzucker wurde durch Umkrystallisiren eines wasserhellen Kandis erhalten und ergab die Elementaranalyse nachstehende Resultate.

C_{12} . . .	144	42,11	gefunden	42,19
H_{22} . . .	22	6,43	«	6,51
O_{11} . . .	176	51,46	«	51,30
$C_{12}H_{22}O_{11}$ . . .	342	100,00	«	100,00

*) W. Pillitz; diese Zeitschrift 10, 457.

**) Dingler's polyt. Journ. 152, 68.

I. Ueberführung des Rohrzuckers in zugeschmolzenen Röhren.

A. Unter Anwendung von Säuren:

1) 2 Grm. Rohrzucker (bei 100⁰ getrocknet) wurden mit 30 CC. sehr verdünnter Schwefelsäure (2 CC. Schwefelsäure von 1,160 spec. Gew. in einem Liter Wasser) 3 Stunden im Paraffinbad bei einer Temperatur von 130⁰ C. digerirt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt auf 500 CC. gebracht und mittelst Fehling'scher Lösung titrirt.

10 CC. Fehling'sche Lösung brauchten im Mittel von drei Versuchen 11,82 CC. Zuckerlösung. Demnach wurden anstatt 2 Grm. Rohrzucker 2,0093 Grm. gefunden, also 100,46 anstatt 100.

2) 1 Grm. Rohrzucker (bei 100⁰ getrocknet) wurde mit 30 CC. obiger Schwefelsäure 3 Stunden bei 120⁰ Cels. im Paraffinbad digerirt und nach dem Erkalten der Inhalt der Röhre auf 250 CC. gebracht.

10 CC. Fehling'sche Lösung brauchten im Mittel von drei Versuchen 12,00 CC. Zuckerlösung. Demnach wurden anstatt 1 Grm. Rohrzucker 0,9895 Grm. gefunden, also nur 98,95 %.

B. Ohne Zusatz einer Säure:

3) 2 Grm. Rohrzucker (bei 100⁰ getrocknet) wurden in 30 CC. Wasser gelöst, 6 Stunden lang im Paraffinbade der Temperatur von 130⁰ ausgesetzt und nach dem Erkalten auf 500 CC. gebracht.

10 CC. Fehling'sche Lösung brauchten im Mittel von 3 Versuchen 11,96 CC. Zuckerlösung. Demnach wurden anstatt 2 Grm. Rohrzucker nur 1,9857 Grm. gefunden, also 99,285 %, Differenz: 0,715 %.

Aus diesen drei Versuchen geht hervor, dass die Inversion in zugeschmolzenen Röhren mit oder ohne Säurezusatz vollständig gelingt, sobald man die Temperatur und Säurequantität genau einhält.

II. Ueberführung des Rohrzuckers in offenen Gefässen.

A. Bei 54—55⁰ Cels.

4) 1 Grm. Rohrzucker (bei 100⁰ getrocknet) wurde in einem 250 CC. Kolben in 200 CC. Wasser gelöst und nach dem Zusatz von 10 Tropfen Salzsäure von 1,110 spec. Gew. 10 Minuten im Wasserbad einer Temperatur von 54 — 55⁰ C. ausgesetzt. Nach der Ein-

wirkung wurde mittelst kalten Wassers schnell abgekühlt, die Säure mit kohlensaurem Natron neutralisirt und der Kolben bis an die Marke mit Wasser gefüllt.

5 CC. Fehling'sche Lösung brauchten 30,39 CC. Zuckerlösung. Demnach wurden anstatt 1 Grm. Rohrzucker 0,1953 Grm. gefunden, also nur 19,53 %.

5) 1 Grm. Rohrzucker (bei 100° getrocknet) wurde genau, wie in Versuch 4 angegeben, behandelt.

5 CC. Fehling'sche Lösung brauchten 35,80 CC. Zuckerlösung. Es wurden diesmal nur 0,1658 Grm. Rohrzucker gefunden, also 16,58 %.

Die Differenz in Versuch 4 und 5 hat ihren Grund in der ungleichmässigen Abkühlung, wodurch die Einwirkung bei der einen Probe etwas länger dauerte. In concentrirterer Lösung konnte nicht gearbeitet werden, da die Färbung der erhitzten Zuckerlösung schon eine Caramelisirung anzeigte.

B. Bei 100° Cels.

Bei den folgenden fünf Versuchen wurden jedesmal 1,25 Grm. Rohrzucker (bei 100° getrocknet) in einem $^1/_4$ Liter-Kolben in 200 CC. Wasser gelöst, 10 Tropfen Salzsäure von 1,11 spec. Gew. zugefügt, nach dem Erhitzen im Wasserbad mit kohlensaurem Natron neutralisirt und der Kolben bis an die Marke mit Wasser gefüllt.

6) Nach 20 Minuten langem Erhitzen brauchten 10 CC. Fehling'sche Lösung 9,72 CC., um in der Siedehitze vollständig reducirt zu werden. Demnach wurden hierbei nur 97,72 % Rohrzucker invertirt.

7) Nach 30 Minuten langem Erhitzen wurden 9,52 CC. verbraucht, entsprechend 99,76 % des angewandten Zuckers.

8) Nach 1stündiger Einwirkung wurden 9,47 CC. verbraucht, entsprechend 100,31 anstatt 100.

9) Bei 2stündigem Erhitzen wurden 9,54 CC. Zuckerlösung verbraucht, entsprechend 99,56 % des angewandten Rohrzuckers.

10) Bei 3stündigem Erhitzen wurden 9,52 CC. verbraucht, entsprechend 99,76 % Rohrzucker.

Aus den Versuchen 6, 7, 8, 9 und 10 ist ersichtlich, dass ein halbstündiges Erhitzen die geeignetste Zeitdauer ist, dass aber auch bei längerem Erhitzen bei dem angegebenen Verdünnungsgrad und der angegebenen Säuremenge ein Verlust durch Caramelisirung durchaus nicht zu befürchten ist.

Es ist jedoch klar, dass die Dauer der Einwirkung oder die Verdünnung und Säuremenge mit der zu invertirenden Zuckermenge im Verhältniss steigen muss, wenn man in der gleichen Zeit zum Ziele kommen will, was auch aus den folgenden Versuchen ersichtlich ist.

11) 3 Grm. Rohrzucker (bei 100° getrocknet) wurden in 200 CC. Wasser gelöst, mit 10 Tropfen Salzsäure von 1,11 spec. Gew. versetzt und 30 Minuten lang der Temperatur von 100° ausgesetzt. Es zeigte sich, dass nur 94,43 % des angewandten Zuckers invertirt waren.

Anders verhielt es sich bei grösserer Verdünnung.

12) Es wurden 3 Grm. in 400 CC. Wasser gelöst, mit 20 Tropfen Salzsäure versetzt und ebenfalls 30 Minuten lang erhitzt, wodurch 99,78 % Rohrzucker in Invertzucker übergeführt waren.

Was die Säure betrifft, welche zur Invertirung am geeignetsten sei, so ist allgemein angenommen, dass Salzsäure etwas stärker wirkt, als Schwefelsäure; jedoch konnte ich bei Schwefelsäure von 1,16 spec. Gew., durch analoge Versuche eine abweichende Wirkung nicht constatiren.

Wiesbaden, im December 1874.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Ueber ein neues empfindliches Differentialthermometer, das Quecksilber enthält, hat D. Mendelejew*) Mittheilungen gemacht. Dasselbe besteht aus einem Reservoir und zwei aufsteigenden Röhren, von denen die eine ein mit Thermometertheilung versehenes Capillarrohr ist, während die andere Hahn und Trichter hat. Wenn der Hahn geöffnet ist, so nimmt der Apparat die äussere Temperatur an. Schliesst man dann den Hahn, so werden die Veränderungen des Quecksilberstandes der Thermometerröhre die Unterschiede der Temperatur angeben. Es ist

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 8, 539.

sehr leicht den Apparat so empfindlich zu machen, dass man noch ein Tausendstel eines Grades ablesen kann. Mittelst des Differentialbarometers kann man dieses Thermometer mit dem Luftthermometer in Uebereinstimmung bringen.

Nimmt man für die Dichtigkeit $\triangle$, den ursprünglichen Druck H (Linien der Quecksilbersäule), die Temperatur T an, so entspricht einem Grade die Höhe der Säule

$$\frac{H\triangle}{13,596} \cdot \frac{\alpha - k}{1 + (\alpha - k)} T$$

wenn α und k die Ausdehnungscoëfficienten der Luft und des Gefässes sind.

Aus einigen von Regnault gemachten Beobachtungen folgerte Mendelejew, dass die Ausdehnung des Quecksilbers mit grösserer Genauigkeit durch die einfache Formel:

$$V_t = 1 + 0,000180\,T + 0,00000002\,T^2$$

ausgedrückt werden kann, als durch die Formeln von Regnault und Wüllner.

Ueber eine neue Ventilbürette, welche Reischauer in München construirt hat, berichtet F. Fischer.*) Die Anordnung des Apparates ergibt sich aus den Figuren 2 und 3 auf Tafel II.

An einem gewöhnlichen Stativ — mit Porcellanplatte a und eiserner Säule b — ist parallel zur Stativsäule eine Messingstange d d verstellbar befestigt, an welcher am oberen Ende eine Führungsplatte f (Fig. 3) für das Bürrettenrohr e e angeschraubt ist, während sich am unteren Ende ein den Ausfluss der Bürette verschliessender, doppelt conisch eingeschliffener Stöpsel h befindet. Auf das obere Ende des Bürettenrohres wird eine Hülse g aufgeschoben und in einer solchen Lage festgeklemmt, dass das auf dem Führungsstück f mit der Hülse g ruhende Bürettenrohr unten durch den Stöpsel h dicht verschlossen ist.

Der Ausfluss findet beim Heben des Bürettenrohres statt; um aber hierbei eine ruhige und sichere Bewegung zu erzielen, ist die Hülse g an ihrer Grundfläche nach einem Schraubengang abgerichtet und ruht auf einem in der Führungsplatte f eingelassenen Stift i. Dreht man daher das Bürettenrohr nach links, so wird dasselbe durch Aufsteigen der Hülse g auf dem Stift i gehoben und der Ausfluss bei h je nach der Grösse der Drehung mehr oder weniger geöffnet, durch Zurückdrehen jedoch wieder geschlossen.

*) Dingler's pol. Journ. **215**, 243.

Durchbohren von Kautschukstöpseln. Nach einer Mittheilung des Photographischen Archivs*) lassen sich Kautschukstöpsel leicht schneiden oder durchbohren, wenn man das Messer oder den Bohrer vorher in eine Lösung von Aetzkali oder Aetznatron taucht. Man kann hierbei eine Lösung von gewöhnlicher Stärke anwenden.

Zur Darstellung krystallisirter Chromsäure, welche neuerdings vielfach bei Kohlenstoffbestimmungen (namentlich im Roheisen etc.) angewandt wird, bedient man sich gewöhnlich des Verfahrens von Warington — Vermischen von 1 Volum einer kalt gesättigten Lösung von zweifach chromsaurem Kali mit $1^1/_2$ Volumen englischer Schwefelsäure. Dies Verfahren lässt mitunter im Stich und zwar dann, wenn die Schwefelsäure nicht concentrirt genug ist; es findet dann gar keine oder doch nur eine sehr geringe Ausscheidung von Chromsäure statt. Weiterer Zusatz von Schwefelsäure fällt nur geringe Mengen von Chromsäure in Form von rothen Flocken. Unter solchen Umständen ist es — wie Ficinus**) angibt — am zweckmässigsten die Flüssigkeit vorsichtig (am besten im Wasserbade) abzudampfen, bis eine herausgenommene Probe auf ein Uhrglas gebracht Krystalle gibt; lässt man dann ruhig 2 Tage stehen, so erhält man schöne grosse Nadeln von Chromsäure.

Bei öfterer Darstellung der Chromsäure in grösseren Mengen nach dem angegebenen Verfahren benutzte der Verfasser***) die von der auskrystallisirten Säure abgegossene Schwefelsäure mit Vortheil wieder zu zwei neuen Operationen; es erwies sich nur als nöthig etwas länger einzudampfen. Als er dieselbe Säure zur dritten Operation benutzte, krystallisirte etwas zweifach schwefelsaures Kali mit heraus. †)

Handelt es sich blos um eine einmalige Darstellung von Chromsäure, so kann man die Menge der Schwefelsäure erheblich vermindern; vermischt man gleiche Theile einer kalt gesättigten Lösung von zweifach chromsaurem Kali und englischer Schwefelsäure und dampft im Wasserbade ein, so erhält man schliesslich dieselbe Ausbeute und ebenso schöne Nadeln als nach dem ursprünglichen Verfahren von Warington.

*) 1874 p. 242 durch Arch. Pharm. **2**, 565 (1874).

) Arch. Pharm. [3] **2, 23.

***) Arch. Pharm. [3] **3**, 305.

†) Im hiesigen Laboratorium wird die Flüssigkeit, aus welcher die Chromsäure herauskrystallisirt ist, zum Reinigen von Glasgefässen (besonders zur Entfernung von Fett) benutzt, wozu sich dieselbe sehr gut eignet. (H. F.)

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Beiträge zur Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid hat G. Krause*) geliefert. Es wird wohl nirgends die Bestimmung des Kalis mittelst Platinchlorids in dem Maasse gepflegt, wie es in den chemischen Laboratorien der Fabriken von Stassfurt geschieht. Der Verfasser ist Chemiker in Leopoldshall - Stassfurt und es wird deshalb gerechtfertigt erscheinen, seine Mittheilungen über diese Bestimmungsmethode, welche in der Praxis mancherlei Modificationen erlitten, in möglichst nahem Anschluss an das Original hier wiederzugeben, wenn auch dabei die Wiederholung vieles Bekannten nicht zu vermeiden ist.**)

Man führt in Stassfurt die betreffende Analyse in folgender Weise aus. Die zu untersuchende Substanz ist ein Chlorkalium, eine Durchschnittsprobe von angefertigtem Material. Es besteht durchschnittlich aus circa 80 % Chlorkalium, 10 % Chlornatrium, 5 % Chlormagnesium, geringen Mengen von Magnesiumsulfat und Calciumsulfat sowie 5 % Feuchtigkeit. Vielfach ist es auch reicher an Chlorkalium. Eine grössere Menge Schwefelsäure, wie sie zum Beispiel bei dem Stassfurter Düngesalze vorkommt, muss vorher durch Chlorbaryum gefällt werden. Man wendet thunlichst einen geringen Ueberschuss des Reagens an, um nicht einen unnützen Verbrauch von Platinchlorid herbeizuführen. Nachdem man die Probe genügend gemischt und zerrieben hat, löst man einen Theil derselben in Wasser auf. Die Quantität wird verschieden genommen. Es scheint am besten zu sein, ungefähr 10,0 Grm. zu 250 CC. zu lösen. Weniger Salz würde eine minder genaue Durchschnittsangabe liefern, durch Anwendung von mehr Wasser (500—1000 CC.) erhielte man zu viel Flüssigkeit. Die Lösung wird filtrirt, um mechanische Verunreinigungen zu

*) Arch. Pharm. 2, 407 (1874). Vom Verfasser eingesandt.

**) In einem an die Redaction gerichteten Briefe spricht der Verfasser die Hoffnung aus, es möge durch allgemeine Kenntnissnahme der in Stassfurt gebräuchlichen analytischen Methode eine Einigung in dieser Hinsicht erzielt und dadurch erreicht werden, dass die noch immer vorkommenden grossen Differenzen zwischen den Analysen verschiedener Chemiker verschwinden. Wie gross solche Differenzen in der That manchmal sind, ergibt sich aus Krause's Mittheilung, dass z. B. ein Handelschemiker in England fast stets 2—3 %, ein „guter Chemiker“ in Belgien circa 10 % weniger KCl resp. KO, SO_3 finden, als die betreffenden Proben in Wirklichkeit enthalten.

entfernen, dann werden vermittelst einer Pipette 10 CC. herausgenommen, und in eine Porcellanschale auf ein bereit gehaltenes Wasserbad gebracht. Es entspricht die in Arbeit genommene Menge dem 25. Theil von 10,0 Grm. = 0,4 Grm. Man fügt nun Platinchlorid im Ueberschuss hinzu. Durch einen Glasstab wird gemischt und darauf bis zur Trockne verdampft. Dann wird mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet, die Schale schnell erkaltet und der Rückstand mit 2—3 CC. Spiritus von 90—95° stark angerieben. Nach einigem Absetzen wird durch ein vorher bei 120—130° C. getrocknetes, gewogenes und mit Weingeist befeuchtetes Filter gegossen und so lange weiter ausgewaschen und abfiltrirt, bis ein Tropfen des Filtrates farblos erscheint und durch Silbernitrat keine Chlorreaction mehr entsteht. Man bringt nun den Niederschlag vermittelst einer Spritzflasche von der Schale auf das Filter, lässt schliesslich abtropfen und entfernt von diesem den noch anhaftenden Spiritus durch sanftes Drücken mit Fliesspapier. Man bringt das Filter in einen Trockenschrank, lässt es bei 120—130° C. eine halbe Stunde lang darin und wägt es dann sofort, nachdem man es zwischen tarirte Gläser mit Klemme gebracht. Die Gewichtszunahme zeigt das erhaltene Kaliumplatinchlorid, $KCl, PtCl_2$ an.

So einfach die Art und Weise dieser Untersuchung ist, so hat man dennoch verschiedene Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, um zu einem richtigen Resultate zu gelangen. Zunächst sind ammoniakalische Dünste zu vermeiden, um eine Bildung von Platinsalmiak, $NH_4Cl, PtCl_2$ zu verhindern. Es würde dieser das Gewicht des Kaliumplatinchlorids erhöhen. Desgleichen müssen Alkoholdämpfe fern gehalten werden, um einer theilweisen Reducirung zu metallischem Platin vorzubeugen. Bei jeder anderen Analyse vermeidet man gern einen grossen Ueberschuss des Reagens, hier jedoch muss der Zusatz desselben, des Platinchlorids, ein mehr als genügender sein. Neben dem Chlorkalium müssen alle vorhandenen Salze in Platinverbindungen übergeführt werden. Es ist daher nothwendig, durch empirische Versuche den Gehalt der Lösung an Platinchlorid zu ermitteln, ohne dass man sich jedoch ängstlich an eine gewisse Concentration binden müsste. Ein Chlorkalium, das reich an Chlormagnesium oder Chlornatrium ist, wird natürlich mehr bedürfen, als ein daran ärmeres, da die Atomgewichte des Magnesiums und Natriums bedeutend niedriger sind, als das des Kaliums. Man hat bestimmte Merkmale, um zu wissen, ob Platinchlorid vorherrscht oder nicht. Zuerst bemerkt man in letzterem Falle nach dem Abdampfen eine nur hellgelbe

Masse, welche an den Rändern weissliche Punkte eingelagert hat, während durch einen Ueberschuss von Platinchlorid die Flüssigkeit beim Verdampfen stets tief gelb bleibt, und der Rückstand dieselbe Farbe annimmt. Zweitens erscheint der erste Waschalkohol nicht orangefarben, sondern fast oder ganz farblos, und man kann in der Schale neben dem gebildeten gelben, specifisch schweren, krystallinischen Kaliumplatinchlorid-Niederschlag leichtere, weisse, lockere Theilchen bemerken, welche sich schwer absetzen und gern zuerst ins Filter gehen. Es ist namentlich das nicht vollständig gefällte Magnesiumsalz, welches diese Eigenschaften zeigt. Trotzdem Chlormagnesium an und für sich in Spiritus löslich ist, lässt es sich als solches in diesem Falle nur sehr schwer auswaschen. Nach dem Zusatze des Reagens wird also bei 100° C. verdampft. Ein Abdampfen bis zur Trockne ist aus dem Grunde empfehlenswerth, um geringe Mengen freier Säure des Platinchlorids, welche dieses haben könnte, gänzlich zu vertreiben, da die Gegenwart der Salzsäure die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Spiritus begünstigen würde. Man hat nicht zu befürchten, dass sich Platinchlorür bildet, da dies erst bei 200° und höherer Temperatur eintritt. Jenes Salz ist sowohl in Spiritus als auch in kaltem Wasser schwer löslich. Ersterer muss möglischst hochprocentig angewendet werden; absoluter Alkohol oder Aether sind indess nicht unbedingt erforderlich. Das Befeuchten des Abdampfrestes mit einigen Tropfen Wasser und das rasche Abkühlen der Schale hat den Zweck, dem vorhandenen Natriumplatinchlorid, $Na\,Cl, Pt\,Cl_2 + 6\,HO$, das Krystallwasser wieder zu geben, um es leichter löslich zu machen. Die Masse darf durch das Wasser nicht schmierig werden, sondern muss nur die Farbe verändern und eine krümliche Beschaffenheit annehmen. Man bemerkt, dass der trockne, dunkelgelbe, fast bräunliche Inhalt der Schale beim Aufnehmen von Wasser wieder schön gelb gefärbt wird. Der Niederschlag wird nun mit Spiritus stark angerieben, um die löslichen Verbindungen zu trennen. Sie bestehen aus den Platindoppelsalzen des Natriums, Magnesiums, Calciums und resp. Baryums. Man ersieht hieraus, dass eine vorherige Entfernung der Verbindungen der letzten drei Elemente unnöthig ist.

Während der Filtration der Waschflüssigkeiten wendet man zur Beschleunigung einen Saugapparat an, ohne deswegen gezwungen zu sein, sich schwedischen Filtrirpapieres bedienen zu müssen. Der Verfasser benutzt einfaches dichtes Fliesspapier, von dem er die besten Bogen zu diesem Zwecke auswählt. Die Filter hiervon lassen trotz des Saugens

den Niederschlag nicht durch. Es muss nochmals hervorgehoben werden, dass es gut ist, das Kaliumplatinchlorid bis zuletzt lediglich in der Schale durch starkes Anreiben mit Spiritus vermittelst eines Glasstabes auszuwaschen. *)

Nachdem das letzte Filtrat abgetropft ist und man auf Chlor geprüft hat, nimmt man das Filter vom Trichter und entfernt den vom Papiere eingesaugten Spiritus so viel als möglich. Ein Nichtbeachten dieser Regel könnte veranlassen, dass sich durch das Verflüchtigen des Spiritus etwas Platinsalz reduciren würde. Man faltet dann das Filter in der Art zusammen, dass kein Verlust durch Herausfallen des Pulvers entstehen kann und bringt es in den Trockenschrank. Man legt es hier auf eine dünne Lage Fliesspapier. Es dient dieses einmal als schlechter Wärmeleiter, die Hitze kommt von allen Seiten gleichmässig, ausserdem nimmt es die letzten Reste des Spiritus auf. Wenn man die Trockenvorrichtung bis 120⁰ vorgewärmt hat, so genügt es, das Filter während einer halben Stunde bei 120 — 130⁰ C. zu trocknen. Eine geringere Temperatur würde mehr Zeit zum vollständigen Austrocknen in Anspruch nehmen, durch eine höhere Wärme leidet das Filter, möglicherweise möchte auch eine Zersetzung des Platinchlorids in Platinchlorür eintreten. Nach Verlauf der Zeit wird das Filter, zwischen zwei Uhrgläser gelegt und mit einer Klemme befestigt, rasch gewogen. Das Gewicht des Filters war, wie oben erwähnt, vorher bei denselben Wärmegraden bestimmt. **)

---

*) Vielfache Versuche haben gelehrt, dass es unmöglich ist, ein vollkommenes Aussüssen auf dem Filter zu erreichen, wollte man gleich den Inhalt der Schale von Anfang an auf dieses bringen. Es ist besonders das Magnesiumsalz wieder, welches ziemlich schwer zu trennen ist.

**) Sogar jetzt hat man noch Merkmale, welche verrathen, ob sorgsam und regelrecht gearbeitet worden ist oder nicht. Ist nämlich die Spitze des Filters aussen gelb, gleichsam mit gelbem Puder bestreut, so kann man sicher sein, dass das Kaliumplatinchlorid nicht genug ausgewaschen ist. Will man sich überzeugen, so wird man finden, dass durch entsprechende Reagentien Reaction auf Magnesia hervorgerufen wird. Eine Bräunung des Filters an einigen Stellen, bei Einhaltung der vorgeschriebenen Temperatur, beweist, dass noch überschüssiges Platinchlorid vorhanden ist. Das Doppelsalz bildet ein Pulver von rein citrongelber Farbe, welche von jedem weisslichen Anscheine frei sein muss, was einen zu geringen Zusatz von Platinchlorid, mithin ein noch unzersetztes Salz anzeigen würde. War die Schwefelsäure nicht vollkommen ausgefällt, so können beigemengte weisse Theilchen auch von schwefelsauren Salzen herrühren, welche sich in Spiritus nicht gelöst haben.

Die ganze Ausführung der Analyse nimmt nicht mehr Zeit als anderthalb Stunden in Anspruch.

Schliesslich macht der Verfasser noch Mittheilungen über die Darstellungen des Platinchlorids namentlich aus Rückständen, welche jedoch nichts neues enthalten. Die Verarbeitung der Rückstände geschieht nach dem von Th. Knösel*) veröffentlichten Verfahren.

Neues Reagens auf Ammoniak. Löst man Kupfervitriol in der nöthigen Menge destillirten Wassers, so geschieht dies bekanntlich ohne Trübung, setzt man aber zu dieser Lösung noch mehr destillirtes Wasser, so entsteht, wenn die Verdünnung einen gewissen Grad erreicht hat, eine grünliche Trübung (rascher in der Wärme als in der Kälte) und es setzt sich ein ähnlich gefärbter Niederschlag ab. J. Moddermann**) hat die Ursache dieser Erscheinung aufzuklären gesucht und sie in einem nie fehlenden Gehalte des gewöhnlichen destillirten Wassers an Ammoniak gefunden.***) Der Niederschlag ist basisch-schwefelsaures Kupferoxyd. Der jedenfalls nur sehr geringe Gehalt des Wassers an Ammoniak erklärt zugleich, warum erst dann die Trübung eintritt, wenn so viel davon hinzugekommen ist, dass derselbe hinreicht, um eine Zersetzung des Kupfer salzes herbeizuführen. In dem Kupfervitriol besitzen wir demnach ein sehr empfindliches Reagens, um in destillirtem Wasser die Anwesenheit von Ammoniak nachzuweisen.

Ueber die Löslichkeit der kohlensauren Magnesia in borsauren Alkalien macht C. G. Wittstein†) Mittheilungen.

In dem als analytische Probe gegebenen Stassfurter Boracit — $2(3\,MgO + 4\,BO_3) + MgCl$ — entging einem Praktikanten die Magnesia deshalb, weil er vermittelst des zuerst angewandten Reagens, nämlich des kohlensauren Kalis, keine Trübung erhalten konnte. Da der Boracit in Salzsäure gelöst worden war und da erfahrungsgemäss sehr saure Magnesialösungen beim Uebersättigen mit kohlensaurem Kali häufig, wegen Bildung von doppelt-kohlensaurer Magnesia, in der Kälte klar bleiben und erst beim nachträglichen Erhitzen — indem dadurch das entstandene Bicarbonat wieder zerstört wird — trübe werden, so empfahl der Verfasser, die übersättigte Lösung zum Kochen zu bringen. Es erfolgte nun

*) Diese Zeitschrift 13, 51.

**) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 22, 573.

***) Auf gleicher Ursache beruht die Trübung einer neutralen Eisenchloridlösung durch eine grosse Menge destillirten Wassers.

†) Arch. Pharm. 3, 40 (1875).

allerdings die erwartete Trübung, allein sie hielt sich nicht, sondern war nach vollständigem Erkalten der Flüssigkeit wieder gänzlich verschwunden. Auch konnte diese Erscheinung mit ein und derselben Flüssigkeit beliebig oft reproducirt werden, indem stets beim Erhitzen eine Trübung eintrat, welche beim Erkalten wieder verschwand. Des Verfassers Vermuthung, dass die Borsäure oder vielmehr das entstandene borsaure Alkali die Ursache davon sein möchte, bestätigte sich, denn ein in Bittersalzlösung durch kohlensaures Kali erzeugter Niederschlag löste sich auf Zusatz einer kalt gesättigten Boraxlösung allmählich auf. Ferner wurde diese Probe in der Hitze trübe und in der Kälte wieder klar. Der Verfasser schliesst hieraus, dass die kohlensaure Magnesia von borsauren Alkalien gelöst wird, sich aber beim Erhitzen wieder abscheidet. — Die Erscheinung ist wohl richtiger so aufzufassen, dass sich unter den angegebenen Umständen borsaure Natronmagnesia bildet, aus deren Lösung bekanntlich beim Erwärmen drittelborsaure Magnesia gefällt wird, welche sich beim Erkalten völlig löst. Vergl. Gmelin, Handbuch d. Chem. 4. Aufl. Bd. II. p. 247.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Zinkes. Maurizio Galletti hat in einer 1856 der Academie der Wissenschaften zu Turin vorgelegten Abhandlung über die volumetrische Bestimmung des Kupfers zuerst darauf hingewiesen, dass man das Ferrocyankalium auch zur volumetrischen Bestimmung des Zinkes benutzen könne. In einer der Turiner Academie 1864 vorgelegten Abhandlung hat er seine Methode der Zinkbestimmung genauer beschrieben und es wurde in dieser Zeitschrift **4**, 213 über die genannte Methode berichtet.

Galletti hat später noch einige Modificationen an seiner Methode zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers und Zinkes angebracht und dieselben in ihrer neuen Form sowohl in dieser Zeitschrift **8**, 135 als auch in einer besonderen Brochure veröffentlicht.*)

Von dieser Brochure ist kürzlich die dritte Auflage **) erschienen.

---

*) Es geht aus dem Gesagten klar hervor, dass Maurizio Galletti die Methode zur volumetrischen Bestimmung des Zinkes mit Ferrocyankalium zuerst angegeben hat und nicht C. Fahlberg, welcher die Abhandlungen Galletti's übersehen und in Folge dessen dieselbe Methode der Zinkbestimmung, zu welcher er übrigens ganz selbstständig gelangt war, kürzlich (diese Zeitschrift **13**, 379) als neu publicirt hat.

**) Modificazioni ai metodi di determinazioni volumetriche del rame e dello zinco contenuti nei minerali mediante una soluzione normale di ferro cianuro di potassio del Cav. Maurizio Galletti gia saggiatore in capo al R. Ufficio

Dieselbe enthält einen Zusatz bezüglich der Titrirung des Zinkes bei Anwesenheit von Eisen, den wir hier mittheilen.

In Galletti's früherer Abhandlung (diese Zeitschrift 8, 135 ff.) heisst es auf p. 138 Zeile 16 v. o.:

«Arbeitet man bei Anwesenheit von Eisen, so sind bezüglich der Ansäuerung die bei der Bestimmung des Kupfers empfohlenen Vorsichtsmaassregeln zu beachten.»

Der Verfasser fügt nun Folgendes hinzu:

«Da es, wie ich im Laufe der Zeit Gelegenheit hatte zu beobachten, von der grössten Wichtigkeit ist die Ansäuerung der Flüssigkeit genau in den nothwendigen Grenzen zu halten, namentlich wenn man bei Anwesenheit von Eisenoxyd operirt, so habe ich es für angemessen gehalten, das Verhältniss von Essigsäure und Ammon festzustellen, welches erforderlich ist, um eine jederzeit gleiche Ansäuerung zu erhalten, die im Stande ist, all das Zink in Lösung zu halten, das in dem der Bestimmung unterworfenen halben Gramm des Minerals enthalten sein kann, und auf diese Weise jede Ursache des Irrthums zu entfernen. Zu diesem Zwecke bringt man, nachdem man die Lösung mittelst 30 CC. Ammon ammoniakalisch gemacht, den Kolben wieder auf's Feuer, lässt aufkochen und sättigt mit reiner Essigsäure bis vollständige Neutralität hergestellt ist. Hierauf schüttet man die Mischung in das Fällungsgefäss, in welches vorläufig ein Deciliter saures essigsaures Ammon gebracht worden ist, das aus 20 CC. Ammon, 15 concentrirter Essigsäure und 65 destillirtem Wasser dargestellt ist. Man wäscht den Kolben mit kochendem destillirtem Wasser aus, bis man das Volumen eines halben Liters erreicht hat, und geht zur Fällung des Zinks vermittelst der Normallösung von Ferrocyankalium über, indem man die Operation beendet wie dies früher angegeben ist.» *)

Ueber das Jodsilber hat G. F. Rodwell**) Studien gemacht. Er gelangt zu der Annahme, dass Jodsilber in drei allotropischen Modificationen existire, welche durch verschieden starke Erwärmung bedingt sind, nämlich 1) als plastische, zähe, röthliche, transparente Masse — zwischen 116° C. und seinem Schmelzpunkt; 2) als brüchige, grünlich graue, undurchsichtige, krystallinische Masse — unterhalb 116° C.; 3)

del marchio della Provincia di Genova. Terzia edizione con aggiunte. Genova Regia Tipografia Ferrando 1874.

*) Vergl. diese Zeitschrift 8, 135.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin 7, 1794.

geschmolzen und in kaltes Wasser gegossen als amorphe, brüchige, gelbe, undurchsichtige Masse.

Der Verfasser gibt ferner an, dass das Jodsilber seine höchste Dichte bei ungefähr 116° erreicht, in dem Augenblicke, wo es vom amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht.

Ueber ein neues Reagens auf Quecksilberdämpfe und die ausserordentlich grosse Flüchtigkeit des Quecksilbers. Nach früher angestellten Versuchen Faraday's über die Diffusion der Quecksilberdämpfe glaubte man zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass die Verdampfung des Quecksilbers nicht continuirlich erfolge und bei ungefähr — 7° C. gänzlich aufhöre und dass bei Temperaturen über — 7° C. die abgegebenen Dämpfe, entgegen dem allgemeinen Gesetze für die Diffusion elastischer Flüssigkeiten, nur eine sehr dünne Schicht bildeten, welche bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur kaum die Höhe von einigen Centimetern erreiche. Diese Schlussfolgerungen stehen aber im Widerspruche mit den Ableitungen aus den empirischen und theoretischen Formeln, welche die höchste Spannung der Dämpfe von tropfbar flüssigen Körpern als eine Function der Temperatur ausdrücken und welche alle die Annahme der Continuität des Verdampfens zulassen.

Die Zweifel an der Richtigkeit dieser früheren Beobachtungen veranlassten Merget*) die Faraday'schen Versuche wieder aufzunehmen und insbesondere nach einem Reagens sich umzusehen, welches gegen Quecksilberdämpfe empfindlicher sein möchte, wie das von Faraday seiner Zeit in Anwendung gebrachte Goldblättchen, bei dessen erfolgender Verquickung oder Amalgamation man auf die Anwesenheit von Quecksilberdämpfen schloss. Als passendstes Reagens fand er die Lösungen von Salzen edler Metalle, und als ganz besonders empfindlich das ammoniakalische Silbernitrat. Schreibt man mit einer Lösung des Salzes auf Papier und bringt dieses in einen Raum, in welchem sich die kleinsten Mengen von Quecksilberdämpfen befinden, so sieht man in ganz kurzer Zeit, meist schon in wenigen Minuten, in Folge einer eintretenden Reduction des Silbersalzes, die Schriftzüge sich schwärzen.

Durch Benutzung dieses ganz ausserordentlich empfindlichen Mittels konnte Merget nun folgende Thatsachen constatiren: 1) dass die Verdampfung des Quecksilbers continuirlich erfolgt und selbst durch Er-

*) Compt. rend. 73, 1356 und Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1871/72 p. 20.

starrung des Metalls bei — 44° C. nicht unterbrochen wird; 2) dass die Dämpfe des Quecksilbers ein bedeutendes Diffusionsvermögen besitzen. Bei Versuchen, die in Räumen von bedeutender Höhe und Ausdehnung angestellt wurden, ergab sich nämlich, dass sich darin die Dämpfe, welche flüssiges Quecksilber bei verhältnissmässig kleiner Oberfläche verbreitete, vom Boden bis zur Decke nachweisen liessen.

Zur Bestimmung des Kupfers und einiger anderer Metalle auf elektrolytischem Wege. Im Bulletin de la Société chimique de Paris **23**, 180 findet sich ein kurzer Artikel, überschrieben: «Dosage du cuivre et de quelques autres metaux par l'électrolyse; par M. M. Oeschger et Mesdach». Dieser Artikel ist ein Auszug aus einer von den Herrn Oeschger und Mesdach angefertigten Uebersetzung*) einer bereits 1872 unter dem Titel «Ueber die Bestimmung des Kupfers und einiger anderer Metalle auf elektrolytischem Wege» von der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-Direction in dieser Zeitschrift **11**, 1 ff. veröffentlichten Abhandlung.

Da durch die Art der in dem Bull. de la Société chim. a. a. O. enthaltenen Mittheilungen leicht Missverständnisse hervorgerufen werden können, so glaubte ich auf die thatsächlichen Verhältnisse hinweisen zu sollen.

Zur Erkennung der Molybdänsäure. In dieser Zeitschrift **8**, 379 hat Schönn ein Verfahren zur Entdeckung freier oder gebundener Molybdänsäure angegeben, welches darauf beruht, dass man die zu prüfende Substanz in einem Porcellanschälchen mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt; eine nach dem Erkalten eintretende Blaufärbung gibt die Anwesenheit von Molybdänsäure zu erkennen.

Am Schlusse seiner Abhandlung hebt Schönn hervor, dass Titansäure, Wolframsäure und Vanadinsäure keine ähnliche Reaction geben.

Später hat O. Maschke**) mitgetheilt, wie man am besten verfährt, um die Reaction möglichst bequem und sicher hervorzurufen. Ueber die letztere Abhandlung findet sich im Archiv der Pharmacie [3 R.] **5**, 67 ein Referat,***) welches mit der folgenden kritischen Bemerkung schliesst:

---

*) Publicirt im Bulletin de la Société d'encouragement, Novembre 1874 p. 585 und im Moniteur scientifique [3 sér.] **5**, 32.

) Diese Zeitschrift **12, 383.

***) Im Referat ist statt O. Maschke fälschlich O. Masch als Verfasser angegeben.

«Zur Unterscheidung von Wolfram kann diese Reaction selbstverständlich nicht dienen.*)»

Diese Bemerkung veranlasste O. Maschke**) zunächst den in derselben enthaltenen Irrthum zu berichtigen und dann noch einiges neue über das Verhalten der Molybdänsäure mitzutheilen.

Behandelt man Wolframsäure in der von Maschke angegebenen Weise***), so färbt sich zwar diese Säure selbst — namentlich beim ersten Erhitzen — unrein grünlich, zuweilen schmutzig blau, nicht aber die die Wolframsäure durchtränkende und zum Theil auf dem Platinblech sich ausbreitende Schwefelsäure†).

Dieses Verhalten ist so scharf unterscheidend, dass man sogar kleine Beimengungen von Molybdänsäure in der Wolframsäure entdecken kann. Der Grund liegt auf der Hand; es ist die Unlöslichkeit der Wolframsäure und des Wolframoxydes in Schwefelsäure.

Vanadin-, Titan-, Tantal-, Niobsäure, die unter gewissen anderen Verhältnissen ebenfalls blaue Oxyde geben, zeigen bei der Behandlung mit erhitzter concentrirter Schwefelsäure nicht das Geringste, was zu einer Verwechslung mit Molybdänsäure führen könnte. Der Verfasser fügt hinzu, dass ihm ausser Molybdän und seinen Verbindungen bis jetzt überhaupt kein Körper bekannt ist, der, entweder direct, oder nach vorhergegangener Oxydation, die höchst charakteristische und selbst bei sehr kleinen Mengen von Molybdän noch deutlich und schön auftretende Blaufärbung der Schwefelsäure liefert.

Die Gegenwart von Phosphorsäure und fast allen Metalloxyden beeinträchtigt die Reaction nicht. Sie tritt bei Gegenwart von Eisenoxyd, Kupferoxyd, Kobaltoxyd mit derselben Bestimmtheit auf, wie bei der von Natron, Kalk und Baryt, doch hat man zur Entwickelung der blauen

*) Hätte sich der Referent die Mühe genommen Schönn's Abhandlung (namentlich den oben angeführten Schluss derselben) nachzusehen, auf welche Maschke in seiner Mittheilung verweist, so würde er es wohl unterlassen haben seinem Referate diese Bemerkung beizufügen.

**) Arch. Pharm. [3] 6, 125.

***) Vergleiche diese Zeitschrift 12, 383.

†) Der Verfasser hat aber in der bezeichneten Arbeit ausdrücklich erwähnt, dass bei der Molybdänsäure eine Blaufärbung der Schwefelsäure stattfindet:

„Waren nach dem blossen Erkalten nur geringe blaue Flecken sichtbar, so tritt nach dem Anhauchen eine sehr bedeutende Blaufärbung der Schwefelsäure ein.“

Farbe bei Anwesenheit der entsprechenden Oxyde längere Zeit zu brauchen, oder die Probe einige Minuten in feuchter Atmosphäre liegen zu lassen, wahrscheinlich weil ein Theil der Feuchtigkeit von den gebildeten schwefelsauren Salzen aufgenommen als Krystallwasser beansprucht wird. Antimonsäure, sowie grössere Mengen von Zinnoxyd unterdrücken dagegen das Erscheinen der blauen Farbe vollständig. Versetzt man aber dergleichen Gemenge mit einigen Tropfen syrupdicker Phosphorsäure zu einem dünnen Brei, bringt eine kleine Quantität davon auf das muldenförmige Platinblech und verdampft zur vollständigen Trockne, so kann man nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure etc. mit Sicherheit die Blaufärbung hervorrufen. Bei sehr geringen Beimengungen von Molybdänsäure zu Zinnoxyd oder Antimonsäure kann man jedoch durch Anheizen verschiedener Stellen des Platinblechs die Schwefelsäure wiederholt über die Substanz hinüberführen, dann bis auf ein Minimum abrauchen und nach vollständigem Erkalten und öfters wiederholtem vorsichtigen Anhauchen das Platinblech aufmerksam mit einer Loupe absuchen.

Was schliesslich die Erklärung der Reaction anbetrifft, so ergibt sich aus den nachfolgend angeführten Versuchen mit Sicherheit, dass nicht MoO_2, wie der Verfasser früher annahm, die Blaufärbung der Schwefelsäure veranlasst, sondern ein Oxyd, das einer gewissen Verbindung von Molybdänsäure mit Molybdänbioxyd entspricht — Verbindungen, die in manchen Lehrbüchern schon als blaue Molybdänoxyde bezeichnet werden.*)

1) Löst man MoO_3 entweder in der Kälte oder bei geringer Erwärmung in concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich eine mehr oder weniger gelbliche Flüssigkeit, die durch Anziehung von Wasser keine weitere Färbung erleidet.

2) MoO_2, wie es durch Glühen von molybdänsaurem Natron mit Salmiak erhalten wird, gibt durch anhaltendes Reiben mit etwas kalter concentrirter Schwefelsäure wie es scheint gar keine Lösung; die Flüssigkeit sieht durch suspendirtes Pulver schwarz aus und zeigt auch nach längerem Stehen an der Luft nicht die geringste Bläuung.**)

3) Setzt man aber zu jenem MoO_2 etwas MoO_3 — oder besser molybdänsaures Natron, da die käufliche Molybdänsäure häufig salpetersäurehaltig ist — und zerreibt dieses Gemenge mit einer kleinen Menge

*) Vergleiche hierzu übrigens auch die Bemerkung von Werncke, diese Zeitschrift 14, 8.

**) Molybdänbioxydhydrat löst sich in Schwefelsäure mit röthlich brauner Farbe. Die Lösung verändert die Farbe an der Luft nicht.

kalter concentrirter Schwefelsäure, so erhält die schwarze Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit einen bläulichen Schein, bis sich endlich nach ruhigem Stehen und Zutritt feuchter Luft eine intensiv indigblaue Flüssigkeit über einem schwarzen Absatze (den der Verfasser für Mo_2O_3 hält) befindet.

4) Erhitzt man diese tiefblau gefärbte Säure in einem Reagircylinder zum Kochen, so verändert sie die Farbe nicht, so lange das in dem oberen Theile des Glases condensirte Wasser zurückfliesst, so lange also kein sonderlicher Wasserverlust stattfindet. Wird dagegen ein Tropfen der blauen Säure auf Platinblech erhitzt, so tritt sofort Entfärbung ein, aber beim Erkalten und Anhauchen stellt sich wieder die Bläuung ein.

Mit vielem Wasser zusammengebracht, entfärbt sich die tiefblau gefärbte Säure augenblicklich.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen etc. empfiehlt Julius Hessert*) neuerdings das bekannte von Persoz**) angegebene Verfahren — Schmelzen der Substanz mit saurem chromsaurem Kali und Auffangen der entwickelten Kohlensäure (nachdem sie durch Chlorcalcium getrocknet ist) in einem gewogenen Kaliapparat. Die Art, wie der Verfasser die Operation ausführt, bietet nichts neues. Die zahlreichen mitgetheilten Beleganalysen liefern einen neuen Beweis für die Genauigkeit der Resultate, welche mit dem Persoz'schen Verfahren erhalten werden.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber eine sehr einfache Bereitungsweise des Schweitzer'schen Lösungsmittels für Cellulose. Nach Böttger***) verwendet man hierzu sehr zweckmässig eine circa 2 Fuss lange, 1—2 Zoll weite, oben offene,

*) Ann. Chem. **176**, 136.

) Diese Zeitschrift **1, 83. In den Berichten der Königl. Academie zu München hat Volhard dies Verfahren irrthümlich als neu beschrieben, da ihm die Abhandlung von Persoz entgangen war.

***) Neues Repert. f. Pharm. **23**, 732.

mit ganz dünn ausgewalztem Kupferbande locker gefüllte Glasröhre, die am unteren Ende etwas spitz zulaufend mit einem kurzen Kautschukrohr und Quetschhahne versehen ist. Man stellt die Röhre in einen Halter senkrecht, füllt sie dann mit starker Ammonlösung, lässt diese nach Verlauf einiger Minuten in ein untergestelltes Glas ablaufen, schüttet dieselbe von neuem auf das Kupferblech und fährt so abwechselnd einige Stunden lang fort. Man erhält auf diese Weise in einer verhältnissmässig kurzen Zeit eine tief dunkelblau gefärbte, mit Kupferoxyd völlig gesättigte Flüssigkeit, welche Baumwolle in kürzester Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit löst.

Ich benutze zur Darstellung des Schweitzer'schen Lösungsmittels für Cellulose, mit bestem Erfolg ein Kupferoxyd, welches bei Gegenwart von Salmiak aus Kupfervitriollösung mit Natronlauge gefällt wird. Der zuerst durch Decantation, zuletzt auf dem Filter gründlichst ausgewaschene Niederschlag wird feucht unter Wasser aufbewahrt. Zur Darstellung der Reagenslösung gibt man darauf zu überschüssigem Ammon von dem aufgeschüttelten Kupferoxyd so lange, als sich letzteres noch löst; die resultirende, tief blau gefärbte Lösung löst Baumwolle sofort in sehr erheblicher Menge. N.

Ueber das Pyrogallol bei Gegenwart von Eisensalzen. Pyrogallol gibt bekanntlich mit Eisenchlorid eine rothbraune Lösung, die nach den Untersuchungen von E. Jacquemin*) durch Einwirkung basischer Körper, sowie durch organische saure Salze einen schönen blauen Farbenton annimmt. Nachdem Jacquemin die Erscheinungen, welche jedes einzelne Alkali und die Salze einiger organischen Säuren hervorbringen, genau beschrieben, empfiehlt er die Mischung von Pyrogallol und Eisenchlorid zur Bestimmung der Alkalinität einer Flüssigkeit, hervorhebend, dass diese Mischung Lackmus in der Empfindlichkeit noch übertreffe.

Eine neue Reaction für Albuminate und Peptone. Die folgende Reaction, welche A. Adamkiewicz**) beschreibt, umfasst nicht nur die ganze Gruppe der Eiweisskörper, sondern beschränkt sich gleichzeitig auf dieselben in einer Weise, die sie unter den bekannten Proben zum sichersten Kriterium für die albuminöse Natur der Stoffe macht.

---

*) Annal. de Chimie et de Physique Tom. II. p. 265.

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 8, 161.

Jedes Albuminat nimmt, nachdem es in einem Ueberschuss von Eisessig gelöst worden ist, beim Hinzufügen concentrirter Schwefelsäure sehr schöne violette Farben und schwache Fluorescenz an und zeigt bei geeigneter Concentration im Spectrum eine Absorption, die wie diejenige des Harnfarbstoffs (Urobilin) und des rothen Oxydationsproductes des Gallenpigmentes (Choletelin) zwischen den Fraunhofer'schen Linien b u. F liegt.

Geringe Spuren von Eiweiss (einige CC. einer selbst zweitausendmal verdünnten Hühneralbuminlösung) geben diese Reaction noch deutlich, die durch Salpetersäure gestört, durch die Gegenwart von Chlornatrium dagegen gehoben wird.

Den Albuminaten nicht zugehörige Körper zeigen diese Reaction nicht. — Das gilt vor allem auch für die krystallinischen Derivate, die beim Zerfall der Albuminate sich bilden, wie Tyrosin, Leucin, Asparagin, Glutaminsäure etc.

Es ist daher von Interesse, dass sich an die Albuminate auch die Peptone in ihrem Verhalten zur Essig-Schwefelsäure vollkommen anschliessen; unter allen übrigen Körpern sind es die ungeformten Fermente allein, welche sich an der Essig-Schwefelsäurereaction betheiligen.

Um Fuselöl im Alkohol nachzuweisen, soll man nach C. Betelli*) 5 CC. Alkohol mit 6—7 Raumtheilen Wasser verdünnen und mit 15—20 Tropfen Chloroform gut durchschütteln. Das Chloroform hinterlässt beim Verdunsten das etwa vorhanden gewesene Fuselöl und letzteres kann dann durch den Geruch und durch Aetherification mittelst einer geringen Menge von Schwefelsäure und Alkaliacetat erkannt werden. In dieser Weise soll noch $^1/_2$ per mille Fuselöl im Alkohol nachgewiesen werden können.

Ueber das Verhalten des Rohrzuckers unter dem Einflusse des Lichtes. U. Kreusler**) hat, veranlasst durch die Angaben von Raoult, wonach reiner Rohrzucker in wässeriger Lösung, bei völliger Abwesenheit von Luft und Fermenten, lediglich durch den Einfluss des Lichtes, eine theilweise Inversion erfahren soll, eine ähnliche Reihe von Versuchen unter Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln und mit Zuckerlösungen von sehr verschiedener Concen-

*) Gazzet. chim. ital. durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 8, 72.

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 8, 93.

tration wiederholt, gelangte aber zu ganz abweichenden und zwar durchweg negativen Resultaten. Kreusler setzte Lösungen von 5 Grm., 10 Grm., 20 Grm. Zucker pro 100 CC. in luftleeren zugeschmolzenen Röhren 11 Monate lang den directen Sonnenstrahlen aus. Nach dieser Zeit zeigte sich beim Oeffnen der Röhren noch stark verminderter Druck, der Inhalt war klar und frei von Pilzen und weder die belichteten, noch die vor Licht geschützten Präparate gaben mit Fehling'scher Lösung die leisesten Reactionen.

Bei Parallelversuchen, bei welchen jedoch etwas Luft in den zugeschmolzenen Röhren absichtlich belassen wurde, stellte sich die Sache ganz anders. Ohne dass eine eigentliche Gährung eingetreten wäre, wurden allenthalben mikroskopische Pilze beobachtet und sämmtliche Präparate reagirten sehr stark auf alkalische Kupferlösung. Quantitative Ermittelungen ergaben den Gehalt an Glycose entsprechend einer Umwandlung von 52—90% des ursprünglichen Rohrzuckers. Sämmtliche in lufthaltigen Röhren aufbewahrten Zuckerlösungen zeigten, mit dem Soleil'schen Polarimeter geprüft, starke Linksdrehung, beziehungsweise Verminderung der Rechtsdrehung. Wenn man den Effect des noch vorhandenen Rohrzuckers in Abzug bringt, so berechnet sich für den umgewandelten Antheil eine erheblich stärkere Linksdrehung, als dem auf gewöhnliche Weise erhaltenen Invertzucker zukommt. Während nach Biot eine Rohrzuckerlösung von 100° Rechtsdrehung nach der Invertirung mit Salzsäure — 38° anzeigt (bei 14° Temp.), berechnet sich für Kreusler's Zuckerlösungen die Inversion zu — 44° — 52° — 58° für 100° ursprünglicher Rechtsdrehung. Nur in einem Falle, bei nahezu vollständiger Inversion (etwa 90% des Rohrzuckers) stimmte das Ergebniss sehr genau mit der Biot'schen Zahl, es betrug — 37°,7 statt — 38°.

Ob in der That, wie es hier den Anschein hat, bei sehr allmählicher, resp. unvollständiger Inversion zunächst ein Umwandlungsproduct von überwiegender Linksdrehung resultirt, will Kreusler durch weitere Versuche festzustellen suchen.

Ueber das Vorkommen von krystallisirtem Zucker in den gekeimten Cerealien. Die Untersuchung der gekeimten Cerealien auf Zucker und Dextrin führte G. Kühnemann*) nach folgender Methode aus: Eine Quantität von 5 Kilo gekeimter und bei 60° getrockneter Gerste

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 8, 202.

(Malz) wird fein gestossen. Hierauf werden etwa 3 Kilo davon mit 8 Kilo 95 procent. Alkohols übergossen, unter öfterem Umrühren 24—36 Stunden kalt digerirt und dann abgepresst. Mit der erhaltenen Flüssigkeit wird das 4. und 5. Kilo des Malzpulvers in derselben Weise extrahirt. Die zuerst abgepressten 3 Kilo Malzpulver werden noch ein zweites und drittes Mal, jedesmal mit 4 Kilo desselben Alkohols extrahirt, worauf man mit der Flüssigkeit in derselben Weise verfährt wie bei dem ersten Auszuge.

Der filtrirte Auszug wird in dem Verhältniss von 1 Gew.-Th. desselben mit 2 Gew.-Th. Aether gemischt, und diese Mischung in einzelnen Partieen und zwar in dem Verhältniss von 6 Kilo mit 1,6 Kilo Wasser gemischt und mehrmals gut geschüttelt; alsdann lässt man das Wasser sich in der Ruhe abscheiden.

Das abgeschiedene Wasser wird demnächst von der ätherischen Lösung getrennt, mit Barythydrat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und nachdem zur Entfernung des überschüssigen Baryts Kohlensäure eingeleitet ist, im Wasserbade so lange destillirt, bis der dem Wasser noch anhängende Aether und Alkohol abdestillirt ist, wobei sich auch noch eine Spur Fett ausscheidet.

Die wässerige Flüssigkeit wird nun filtrirt und lässt sich dann polarisiren. Sie polarisirt nach rechts, enthält aber zwei Zuckerarten, eine nämlich die Kupfer reducirt und eine andere, die diese Reaction nicht zeigt.

Diese Zuckerlösung verdunstet man im Wasserbade zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit 95 procent. Alkohol in der Hitze. Hierbei gehen beide Zuckerarten in Lösung über, in welcher Lösung ebenso wie in dem kleinen verbleibenden Rückstande kein Dextrin enthalten ist.

Hierauf wird die alkoholische Lösung soweit concentrirt, bis eine kleine Probe davon beim raschen Erkalten Zucker pulverförmig ausscheidet. Beim Erkalten scheidet sich sodann die ganze Zuckermenge aus. Letztere ist noch unrein und muss, um beide Zuckerarten von einander zu trennen und weiss zu erhalten, mehrmals in 95 procent. Alkohol und zuletzt in absolutem Alkohol kochend gelöst und umkrystallisirt werden. Man erhält etwa, je nach der Qualität 0,6 pCt. von der Quantität der gekeimten Gerste.

Nach derselben Methode erhält man krystallisirten Zucker aus gekeimtem Weizen.

Der erhaltene Zucker ist weiss, krystallisirt in regelmässigen Kry-

stallen und reducirt die Kupferlösung nicht. In seinem optischen und chemischen Verhalten ist der Zucker mit dem Rohrzucker identisch.

Ueber Verfälschung des Bienenwachses mit Paraffin. Zur Erkennung eines mit Paraffin versetzten Wachses, welches im Handel unter der Bezeichnung «gereinigtes Wachs» vorkommen soll, empfiehlt A. W. Miller*) folgende Methode: 100 Gran des Fabrikates wurden mit 1 Unze conc. Schwefelsäure 15—20 Minuten lang auf circa 177° erhitzt, hierauf einige Unzen Wasser hinzugesetzt und zum Erkalten hingestellt. Auf der Oberfläche fand sich nun eine Scheibe Paraffin von 80 Gran Gewicht. Als Verf. ein selbst angefertigtes Gemisch von 80 Th. Paraffin und 20 Th. Wachs ebenso behandelte, bekam er dasselbe Resultat. Wurde Paraffin allein derselben Operation unterworfen, so blieb es, wie zu erwarten, unverändert. Sollten die aus dem Wachs entstandenen kohligen Theile in dem erstarrten Paraffin partiell hängen geblieben sein, so müsste man dasselbe noch einmal auf Wasser schmelzen und heiss umrühren, damit die Einmengung zu Boden sinkt.

Geschmolzenes Paraffin zieht sich beim Erkalten so stark zusammen, dass seine Oberfläche schliesslich concav erscheint, während das reine Wachs stets eine horizontale Oberfläche bildet.

Ueber die Umwandlung der Brucins in Strychnin. Wird nach den Untersuchungen von F. L. Sonnenschein**) Brucin mit dem 4—5 fachen Gewicht verdünnter Salpetersäure in einem Kolben gelinde erwärmt, so tritt, unter gleichzeitiger Rothfärbung der Masse, eine ziemlich starke Entwicklung von Kohlensäure ein. Wird die rothe Lösung nach dem Eindicken im Wasserbade mit Kali im Ueberschuss vermischt und mit Aether ausgeschüttelt, so bleibt nach dem freiwilligen Verdunsten des letzteren, eine röthlich gefärbte Masse zurück, die einen rothen Farbstoff, ein gelblich gefärbtes Harz und eine Base enthält, welche durch Lösen in Säuren und Umkrystallisiren rein erhalten, alle Reactionen des Strychnins ohne Ausnahme zeigt.

Wird ferner Strychnin mit einer wässerigen Lösung von Kali, Baryt oder Natron mehrere Monate lang in einem zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt, so tritt eine Veränderung desselben ein. Unter den entstandenen Producten befindet sich, ausser verschiedenen färbenden Substanzen, ein dem Brucin in mancher Beziehung, namentlich in seinem

*) Zeitschr. des österr. Apoth.-Vereins 1875 p. 49.

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 8, 212.

Verhalten gegen Salpetersäure, sich ähnlich verhaltender Körper, der ausserdem stark reducirend wirkt, so z. B. Silber spiegelnd niederschlägt und durch Erwärmen mit Platinchlorid unter Ausscheidung des Metalls dem Anilin ähnliche, schön violett tingirte Verbindungen erzeugt.

Sonnenschein setzt diese Versuche noch weiter fort.

Ueber Kreatin. Bekanntlich ist salpetersaures Silberoxyd in wässeriger sowie in alkalischer Lösung ohne Einwirkung auf Kreatin. Wenn man aber nach R. Engel*) einen Ueberschuss des letzteren mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und dann etwas Kali hinzufügt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der sich in überschüssigem Kali wieder löst. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse zu einer durchscheinenden Gallerte, so dass man das Gefäss, in welchem sie sich befindet, umkehren kann. Diese Gallerte schmilzt beim Erwärmen sogleich, bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden. Es ist wichtig das salpetersaure Silberoxyd nicht im Ueberschuss anzuwenden, um nicht nach Zusatz von Kali einen olivenbraunen Niederschlag von Silberoxyd zu erhalten. Verf. empfiehlt folgende Verhältnisse: Zu 2 CC. einer kalt gesättigten Lösung von Kreatin fügt man 5—6 gtt. einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (1 : 5) und setzt sodann unter Umrühren tropfenweise Kalilauge zu, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. — Auch mit dem Quecksilberoxyd hat Engel eine Verbindung des Kreatins erhalten. Wenn man zu einer Lösung von Kreatin eine Lösung von Sublimat setzt und sodann etwas Kali hinzufügt, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag; aber nach einigen Minuten, rascher noch durch Umschütteln, bildet er sich in krystallinischer Form. Diese Verbindung ist unlöslich in überschüssigem Kali und schwärzt sich unter dem Einflusse desselben. Wenn man zu einer Lösung von Kreatin mit überschüssigem Kali, tropfenweise Sublimatlösung fliessen lässt, so entsteht derselbe weisse Niederschlag; ist aber alles Kreatin gefällt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb durch abgeschiedenes Quecksilberoxyd. Vielleicht ist es möglich das Kreatin auf diese Weise volumetrisch zu bestimmen.

*) Pharm. Centralhalle 1874 p. 305.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zwei Formeln, um die Kohlenstoffprocente älterer Analysen zu corrigiren nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs. Sind für die Correction von älteren Elementaranalysen die Originaldetails der Analyse nicht bekannt, sondern nur die berechneten Kohlenstoffprocente (= Carb.), so kann man nach Hugo Schiff*) die Correction nach den leicht zu entwickelnden Gleichungen

log. Carb. corr. = log. Carb. — 0,00357 für C = 75,854 (L. u. R.)
log. Carb. corr. = log. Carb. — 0,00598 für C = 76,438 (Berz.)

ausgeführt werden.

Die Entwicklung dieser Formeln ist nach Schiff**) folgende:

Mit C = 75,854 (L. u. R) enthielte die Kohlensäure 27,5 % C., während die mit C = 75 nur 27,27 % enthält. In Kohlenstoffprocenten, welche mit C = 75,854 berechnet wurden, entspricht also je 27,5 Th. Kohlenstoff eine Quantität CO_2, welche mit C = 75 nur auf je 27,27 Th. Kohlenstoff geführt hätte.

Hieraus ergibt sich für die Beziehung zwischen den früher berechneten (= Carb.) und den corrigirten (= Carb. corr.) Kohlenstoffprocenten die Proportion:

Carb.: Carb. corr. = 27,5 : 27,27

und daraus die mitgetheilte Formel:

log. Carb. corr. = log. Carb. — 0,00357.

Mit dem Atomgewicht C = 76,438 (Berz.) enthielte die Kohlensäure 27,65 % C. Für die Correction gelangen wir also zur Proportion:

Carb.: Carb. corr. = 27,65 : 27,27

und daraus zur Formel:

log. Carb. corr. = log. Carb. — 0,00598.

Werden die im Laufe der letzten 60 Jahre ausgeführten Analysen der Gerbsäure und ihrer Salze auf die Formel der Digallussäure $Є_{14} H_{10} Θ_3$ bezogen, so ergibt sich eine Uebereinstimmung der Salze unter sich und mit unserer heutigen Anschauung über Salzformeln, wie sie keine der bis jetzt aufgestellten Gerbsäureformeln dargeboten hat.

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 7, 781.

**) Ebendaselbst 8, 72.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers auf optischem Wege. L. Weiss*) kommt durch seine Untersuchungen zu folgenden Resultaten: Die Drehungswinkel für gelbes Natronlicht und für die teinte de passage verhalten sich wie 100:104,9. Um die Werthe, welche man beim Ablesen mit rothem Glas erhält, auf solche für Natronlicht zu reduciren, kann man sich keines ein für allemal feststehenden Reductionsfactors bedienen, da verschieden gefärbte Gläser verschiedene Werthe geben können.

Für das von Weiss benutzte rothe Glas war das Verhältniss 25,5:30. Das Entfärben des Urins behufs der optischen Zuckerbestimmung kann und muss vermieden werden. Für das spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers fand der Verf. 66,064°; Wild fand dasselbe mit Hülfe seines vorzüglichen Polaristrobometers zu $(\alpha)_{j} = 66{,}417^{0}$. Der von Weiss gefundene Werth liegt zwischen dem von Clerget angegebenen und dem der von Pouillet, Schlösing, Barresville und Duboscq zusammengesetzten Commission.

Bestimmung von Bernsteinsäure und Glycerin im Wein. J. Macagno**) empfiehlt dazu folgende Methode: Ein Liter Wein wird mit frisch bereitetem Bleioxydhydrat digerirt und mit demselben im Wasserbade eingedampft. Nach Zusatz einer weiteren, kleinen Menge von Bleioxyd zieht man mit absolutem Alkohol aus, behandelt die weingeistige Lösung mit Kohlensäure, filtrirt vom gefällten kohlensauren Bleioxyd ab und erhält dann beim Eindampfen fast reines Glycerin.

Die mit Alkohol extrahirten Bleisalze werden mit einer 10 pCt. wässerigen Lösung von salpetersaurem Ammon ausgekocht, die Lösung durch Schwefelwasserstoff entbleiet, nach dem Wegkochen des H_2S mit NH_3 neutralisirt und durch Eisenchlorid gefällt. Nach diesem Verfahren soll alle Bernsteinsäure als Eisensalz erhalten werden. Nach der Verbrennung des Salzes wird aus dem Eisengehalt die Bernsteinsäure berechnet. Macagno fand so in verschiedenen Weinen 5—6 p. m. Glycerin und 1—2 p. m. Bernsteinsäure. Bei grösserem Alkoholgehalt wurde meistens auch ein grösserer Gehalt von den genannten beiden Stoffen gefunden.

Zur Bestimmung des Gerbestoffs im Wein. E. Grassi***) empfiehlt zu genanntem Zweck die mit Weingeist versetzte Flüssigkeit

*) Wiener academ. Berichte 1874 p. 93.

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 8, 257.

***) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 8, 257.

durch Aetzbaryt zu fällen. Wird der Niederschlag darauf mit einer gesättigten Lösung von Salmiak oder salpetersaurem Ammon erwärmt, so bleibt nach dem Erkalten nur Baryumtannat ungelöst. Letzteres wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und der Gerbstoff mit Chamäleon titrirt.

Die nur 1 p. m. starke Chamäleonlösung ist bezüglich ihres Wirkungswerthes empirisch auf ein käufliches Tannin titrirt. Grassi verbindet diese Bestimmung mit einer bereits beschriebenen Methode zur Bestimmung des Weinfarbstoffs *), nur bringt er für je 1 Gew.-Th. Chamäleon statt der früheren 1,5 jetzt nur 1,1 Gew.-Th. Farbstoff in Rechnung.

Zur vergleichenden Werthbestimmung der Gerbmaterialien. Em. Schmidt**) hat die Methode von Pribram, den Gerbstoffgehalt durch Fällen mit Bleizucker zu bestimmen, etwas abgeändert und schlägt folgenden Weg ein.

A. Bereitung der Probeflüssigkeit.

Man löst 50 Grm. Bleizucker in 500 Grm. Weingeist von 92 *pCt.* und verdünnt mit Wasser zum Liter.

Andererseits löst man 1 Grm. reines Tannin in 40 Grm. Weingeist von 92 pCt. und verdünnt mit Wasser zu 100 CC.

Von der Tanninlösung misst man 10 CC. ab, verdünnt dieselben mit 20 CC. Wasser, erwärmt auf 60° C. und setzt darauf so lange Bleizuckerlösung hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag entsteht rasch und setzt sich schnell ab. Als Indicator kann man Jodkalium anwenden, welches beim Ueberschuss der Bleilösung eine gelbe Farbe hervorruft.

B. Bereitung der gerbstoffhaltigen Flüssigkeit.

Soll z. B. die Rinde des Kastanienbaumes untersucht werden, so mengt man 10 Grm. des Pulvers mit reinem Sand, erschöpft mit Wasser von 50—60° C., filtrirt, verdunstet den Auszug im Wasserbade zur Trockne, wiegt und erfährt dadurch die Ausbeute der Rinde an wässerigem Extract. Den Rückstand zieht man mit 40 Grm. Weingeist von 92 pCt. aus, verdünnt mit Wasser bis zu 100 CC. und filtrirt.

Nach vorstehendem Verfahren bleiben die harzigen, im Wasser unlöslichen Materien gleich von vorne herein zurück, Albumin und Pectin-

*) Diese Zeitschrift 13, 243.

**) Pharm. Centralhalle 1874 p. 307.

körper werden coagulirt und der Weingeist beseitigt das Gummi. Mithin enthält die alkoholische Lösung ausser dem Gerbstoff nur noch darin lösliche organische Salze, extractive und farbige Theile.

C. Quantitative Bestimmung.

Die gerbstoffhaltige Flüssigkeit wird in zwei Theile getheilt; der eine, ein Drittel des ganzen Volums, dient zur directen Bestimmung mittelst der Bleilösung. Aus der anderen Hälfte entfernt man den Gerbstoff mit Thierkohle und titrirt das Filtrat ebenfalls mit der Bleilösung. Aus der Differenz beider Titrirungen wird schliesslich die Gerbstoffmenge berechnet.

Ueber die Harnstoffbestimmung mit unterbromigsaurem Natron. G. Schleich*) hat die Methode der Harnstoffbestimmung mit unterbromigsaurem Natron einer eingehenden Prüfung und Vergleichung mit anderen Methoden unterworfen. Durch Verkleinerung des Harnstoffbehälters am Hüfner'schen Apparat von 8 auf 5 CC., wodurch es möglich wurde concentrirte Harnstofflösungen zum Versuch zu verwenden und durch Ersatz der bisher als Sperrflüssigkeit benutzten Kochsalzlösung durch die bromirte Lauge selbst, gelang es die bisherigen Fehler dieser Methode um wenigstens das 6fache zu verringern.

Zur Vergleichung der Resultate, welche man nach der Hüfner-schen, mit denen welche man nach der Methode von Liebig, sowie nach der allgemeinen Stickstoffbestimmungsmethode von Voit-Seegen erhält, hat Verf. in einer grösseren Reihe von Versuchen die 3 Methoden gleichzeitig angewandt. Der Harn stammte von einem vollständig gesunden, gut genährten Individuum, dessen Lebensweise und Nahrungsaufnahme zur Zeit der Bestimmungen in keiner Weise beschränkt war.

	Harnproduction in CC.	Spec. Gew.	Harnstoffmenge in Grm.		
			Hüfner.	Liebig.	Seegen.
1.	2010	1020,0	41,47	44,20	46,10
2.	1835	1019,5	34,02	36,49	38,85
3.	1490	1023,0	38,37	40,07	42,26
4.	1705	1018,0	27,39	30,03	32,42
5.	2170	1014,0	35,26	37,72	39,84
6.	2055	1016,5	33,32	34,55	37,82
7.	1651	1022,0	41,55	44,08	45,36

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **10**, 261.

Nimmt man, und gewiss mit Recht, an, dass die Voit-Seegen-sche Methode, was den Gesammtstickstoff betrifft, Resultate liefert, die der Richtigkeit sehr nahe stehen, so ergibt sich, dass nach dem Hüfner'schen Verfahren eine constante Stickstoffmenge, die im Durchschnitt etwas mehr als 10 pCt. Harnstoff entsprechen würde, unbestimmbar bleibt. Dieses Deficit muss also auf Rechnung derjenigen stickstoffhaltigen Substanzen kommen, die täglich neben dem Harnstoff aus dem Organismus austreten und die auch durch unterbromigsaures Natron nicht oder nur unvollständig zersetzt werden. Der Wechsel in der Differenz der nach Liebig gefundenen Werthe von den nach den beiden anderen Methoden erhaltenen, wäre dagegen theils auf die bekannten Mängel der Methode, theils aber und vielleicht mehr noch auf die Inconstanz des Verhältnisses zurückzuführen, in welchem die Menge der anderen Stoffe, die gleichfalls beim Liebig'schen Verfahren gefällt werden, zur Menge des Harnstoffs und der übrigen stickstoffhaltigen Substanzen des Harns steht.

Dafür, dass eher der letztere Grund gelten möchte, spricht der Umstand, dass die Differenzen zwischen den nach den 3 Methoden erhaltenen Zahlen, wie Verf. durch eine zweite Versuchsreihe beweist, constanter werden, sobald man es mit dem Urin eines gesunden Individuums zu thun hat, das sich im Stickstoffgleichgewicht befindet.

Eine neue Methode der Harnsäurebestimmung. Auf die Eigenschaft der Harnsäure mit Ammon in alkalischer Lösung eine unlösliche Verbindung zu geben, gründet A. P. Fokker*) eine Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung, eine Methode, die unter Umständen auch für den Harn brauchbare Resultate gibt.

100 CC. der durch kohlensaure oder phosphorsaure Salze alkalisch gemachten Flüssigkeit versetzt man mit 10 CC. gewässerter Salmiaklösung und lässt sie einige Stunden ohne Umrühren ruhig stehen. Bald, je nach dem Harnsäuregehalt der Flüssigkeit, hat sich in 2 bis 6 Stunden, bei sehr verdünnten Lösungen nach längerer Zeit, die gesammte Harnsäure-Ammonverbindung grösstentheils am Boden, theils auch an den Wänden und an der Oberfläche als ein feinkörniges Pulver abgesetzt. Man bringt jetzt die Flüssigkeit und nachher das Sediment mit einer Feder auf ein kleines (ungefähr 3 Centimeter Radius) vorher mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure behandeltes und gewogenes Filterchen, was bei einiger

*) Archiv f. Physiologie 10, 153.

Uebung in 1 bis 2 Viertelstunden leicht gelingt. Nachdem die Flüssigkeit abgelaufen ist, steckt man die Röhre des Trichters in einen, eine enghalsige Flasche genau schliessenden, durchbohrten Kork, damit man behufs Umwandlung des Urats in Harnsäure das Präcipitat auf dem Filter mit Salzsäure behandeln kann und füllt jetzt Trichter und Filter, letzteres bis zu $^1/_2$ Centimeter vom Rande, vorsichtig mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, lässt es einige Stunden ruhig stehen, entfernt darauf den Trichter aus dem Korke, lässt ablaufen, wäscht mit destillirtem Wasser bis zum Schwinden der sauren Reaction, trocknet und wägt. Nach dieser Methode findet man nie weniger, öfters etwas mehr Harnsäure, wie mit der gewöhnlichen Methode mit Salzsäure, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

Harnsäure gelöst durch	mit Salmiak	mit Salzsäure
$Na_2HP\Theta_4$	0,107	0,105
idem	0,110	0,105
« bis	0,109	0,106
idem	0,100	0,089
idem	0,083	0,080
« bis	0,083	0,079
idem	0,138	0,137
$Na_2HP\Theta_4 + KH\Theta$	0,132	0,125
idem bis	0,133	
idem	0,184	0,170
« bis	0,181	0,172
$K_3P\Theta_4 + KH\Theta$	0,079	0,071
$Na_2HP\Theta_4 + Na_2C\Theta_3$	0,101	0,094
idem	0,023	0,024.

Die Ursache, warum aus Lösungen von Harnsäure durch die neue Methode mehr gefunden wird, wie mit der alten, kann nicht der Gehalt an gelösten Salzen sein, da Verf. experimentell gefunden hat, dass ein verschiedener Gehalt an phosphorsauren oder kohlensauren Alkalien das Resultat der Bestimmung je nach der einen oder anderen Methode nicht beeinflusst.

Nach Fokker's Bestimmungen gibt die Präcipitation einer Harnsäurelösung durch Salzsäure sehr unbestimmte Resultate. Zwar wird allgemein angenommen (Neubauer, Stadion, Zabelin*) u. A.),

*) Annal. d. Chem. u. Pharmacie 1863.

dass 100 CC. Wasser 4,5 Mgr. Harnsäure lösen und hat Verf. öfters Bestimmungen gemacht, die damit übereinstimmten; ein anderes Mal aber fand sich viel mehr gelöst.

Meistens gibt das Filtrat einer Harnsäurebestimmung durch Salzsäure, mit kohlensaurem Natron übersättigt und mit Salmiaklösung versetzt, eine abermalige Trübung von saurem harnsaurem Ammon. In einzelnen Fällen war dies aber nicht der Fall, und scheint es deshalb, dass die Absetzung von Harnsäure nach Salzsäurezusatz von verschiedenen Umständen abhängig sei und bei verschiedener Concentration und Menge der zugesetzten Salzsäure verschieden sein kann.

Beim Harn verfährt man zur Harnsäurebestimmung mit Salmiak in folgender Weise:

Mit der Pipette misst man 100 CC. Harn in ein Becherglas und setzt kohlensaure Natronlösung zu bis zur stark alkalischen Reaction. Nach 4 bis 6 Stunden filtrirt man die Erdphosphate ab und wäscht dieselben mit heissem Wasser aus. Filtrat und Waschwasser mischt man darauf mit 10 CC. Salmiaklösung ohne umzurühren, da sich sonst das Urat an den Stellen, wo der Glasstab das Glas berührt hat, sehr fest ansetzt. Nach 6 bis 12 Stunden sammelt man das gefällte harnsaure Ammon auf ein Filterchen und verfährt genau nach der angegebenen Weise.

Gewöhnlich hat sich der grösste Theil des Sedimentes auf dem Boden des Becherglases abgesetzt, und gelingt es sehr leicht, dasselbe, nachdem die obenstehende Flüssigkeit abfiltrirt ist, ohne Verlust auf das Filter zu bringen. Bisweilen ist es fester an die Wand des Glases geklebt, doch ist es auch dann bei einiger Uebung nicht besonders schwierig, mit einer Feder dasselbe gänzlich auf dem Filter zu sammeln.

Ebenso, wie bei der Bestimmung aus wässerigen Lösungen, wird auch beim Harne durch die neue Methode gewöhnlich etwas mehr Harnsäure gefunden.

Der grosse Vortheil dieser Methode ist aber der, dass öfters aus Harnen, die mit Salzsäure gar keine oder nur eine sehr geringe Ausscheidung geben, mit Salmiak eine bedeutende Menge Harnsäure bestimmt wird.

Was die Ursache dieser Erscheinung sei, ist dem Verf. nicht klar geworden; wahrscheinlich ist eine Verbindung der Harnsäure mit einem andern organischen Harnbestandtheil da, eine Verbindung, die nicht durch Salzsäure, aber leicht durch Ammoniak gelöst wird.

Ein zweiter wesentlicher Vortheil ist auch noch der, dass man Albumin enthaltenden Harn nicht vorher zu enteiweissen braucht, zumal da dies in vielen Fällen gar nicht durch Kochen gelingt, und die Entfernung des Albumins durch Alkohol zu kostbar und ziemlich zeitraubend ist.

Was die Resultate der Bestimmung im Harn angeht, so gibt folgende Tabelle eine Vergleichung beider Methoden:

100 CC.	mit Salmiak	corrigirte Zahl	mit Salzsäure	Bemerkungen.
Nachtharn	0,033	0,049	0,028	
idem	0,054	0,070	0,030	
Vormittagharn	0,078	0,094	0,007	
idem	0,043	0,059	0,009	
bis	0,041	0,057		
Nachmittagharn	0,039	0,055	0,006	
Nachtharn	0,039	0,055	0,000	
Gesammtharn	0,021	0,037	0,015	Alle diese Harne von
idem	0,013	0,029	0,005	einem gesunden
Nachtharn	0,046	0,062	0,003	Manne v. 34 Jahren.
Nachtharn	0,098	0,114	0,070	Altes Weib.
Gesammtharn		0,044		
	0,057	0,073	0,043	Mann von 40 Jahren.
Nachtharn	0,082	0,098	0,065	
Harn	0,029	0,045	0,001	
Nachtharn	0,014	0,030	0,003	
idem	0,023	0,039	0,014	
Gesammtharn	0,017	0,033	0,015	
idem	0,059	0,075	0,042	Sedimentirender Harn.
idem	0,015	0,031	0,007	Alle diese Harne von
idem	0,048	0,064	0,040	einer 50jährig. Frau.
Nachtharn	0,010	0,026	0,000	Weib von 42 Jahren.
idem	0,015	0,031	0,006	
idem	0,012	0,028	0,007	
idem	0,013	0,029	0,004	
idem	0,048	0,064	0,045	Sedimentirend.

In der vergleichenden Tabelle ist für die Bestimmung mit Salzsäure keine, für die neue Methode aber wohl eine Correction angebracht.

Bei der alten Methode ist dies nicht üblich, weil allgemein angenommen, dass, wenn man nach der Heintz'schen Vorschrift arbeitet, in den zur Abwaschung benutzten 30 CC. Wasser und dem Filtrate

genau so viel Harnsäure gelöst bleibt, als ein Plus an Farbstoff erhalten wird, obschon Stadion in genügender Weise darthat, dass dies nicht richtig sei.

Bei der Methode mit Salmiak aber ist eine Correction nothwendig, und zwar muss man für je 100 CC. Harn, worin man nach der angegebenen Weise die Harnsäure bestimmt, 14 Mgr. zuzählen, wodurch der Unterschied zwischen den Resultaten beider Methoden ungleich bedeutender wird.

Wie gesagt geben Lösungen von Harnsäure nach der Präcipitation mit Salzsäure öfters eine zweite Absetzung, Trübung von saurem harnsaurem Ammon. Beim Harn ist dies gewöhnlich nicht der Fall. Nur in den Fällen, wo es gar nicht oder doch unvollständig gelingt, die Harnsäure durch Salzsäure auszuscheiden, demnach in den Fällen, wo die vom Verf. geahnte Verbindung der Harnsäure mit einem andern organischen Harnbestandtheil existirt, eine Verbindung, die nicht durch Salzsäure, wohl aber durch Ammoniak gelöst wird.

In Harnen aber, wo Salzsäure eine ergiebige Absetzung von Krystallen bewirkt, gibt das alkalisch gemachte und mit Salmiaklösung versetzte Filtrat keine weitere Absetzung von saurem harnsaurem Ammon. Nur wenn das Filtrat einer Harnsäurebestimmung nach einer oder der anderen Methode in Fäulniss übergegangen ist, zeigt sich öfters eine Trübung von harnsaurem Ammon; eine Erscheinung, die beweist, dass der Harn nach der Bestimmung noch Harnsäure enthält, welche wir aber hier übergehen können. Stadion kam in seiner öfters citirten Abhandlung zu der sonderbaren Annahme, dass die unreine Harnsäure viel löslicher sei als die reine; während er für letztere eine Löslichkeit von 4,5 Mgr. auf 100 CC. Wasser annimmt, glaubt er aus seinen Experimenten mit Verdünnung von Harn schliessen zu dürfen, dass in 100 CC. Wasser sich 11 Mgr. unreine Harnsäure lösen würden. Dass dies unrichtig sei, beweisen folgende Experimente. Es wurde unreine, durch Salmiak aus Harn erhaltene gefärbte Harnsäure durch Kali gelöst und in 25 CC. dieser Lösung mit und ohne Zusetzung von 100 CC. Wasser durch Salmiak wieder bestimmt.

	Harnsäurelösung	NH_4Cl	H_2O	Zurückgefunden
I.	25 CC.	5 CC.	—	0,093
	25 «	15 «	100 CC.	0,091
II.	25 «	5 «	—	0,084
	25 «	15 «	100 CC.	0,080

Die erste Lösung enthielt gefärbte Harnsäure aus unverdünnten, die letzte aus mit 1 oder 2 Volum. Wasser verdünnten Harnen.

Zwar wurden immer ein paar Milligramm mehr in den unverdünnten Lösungen bestimmt. Bedenkt man aber, dass bei den verdünnten Lösungen 5 mal mehr Flüssigkeit filtrirt werden musste, und dass beim Filtriren leicht etwas verloren geht, so glaubt Verf. zu der Annahme berechtigt zu sein, dass das unreine harnsaure Ammoniak in Wasser ebenso unlöslich ist wie das reine. Die Sache verhält sich aber so, dass saures harnsaures Ammon sich in Harn, auch in verdünntem Harn löst, wie folgende Tabelle beweist:

Harn	Spec. Gewicht	Wasser zugefügt	Harnsäure erhalten durch Salmiak
100 CC.	1020	—	0,0440
100 «		100 CC.	0,0340
100 «	1014	—	0,0205
100 «		100 CC.	0,0130
100 «	1022	—	0,0630
100 «		100 CC.	0,0515
100 «		200 «	0,0435
100 «	1016	—	0,0315
100 «		100 CC.	0,0160
100 «	1036	—	0,0460
100 «		100 CC.	0,0345
100 «		200 »	0,0240
100 «	1025	—	0,0515
100 «		200 CC.	0,0250

100 CC. verdünnten Harns lösten je 10, $7^1/_2$, $11^1/_2$, 8, $15^1/_2$, $11^1/_2$, $10^1/_2$, 13 Mgr. harnsaures Ammon, also durchschnittlich 11 Mgr. Diese Zahl hatte Stadion auch gefunden für die unreine Harnsäure, und ist es darum sehr begreiflich, warum Salmiak im Filtrate einer Harnsäurebestimmung durch Salzsäure gewöhnlich keine Trübung mehr erzeugt. Auch gibt uns diese Zahl das Mittel, die Correction für die gelöst gebliebene Harnsäure anzubringen. 100 CC. Harn mit 5 CC. kohlensaurer Natronlösung, 10 CC. Salmiaklösung und 15 CC. Wasser zur Auswaschung der Phosphate geben 130 CC. verdünnten Harns, welche 14 Mgr. harnsaures Ammon lösen.

Bei der Umsetzung des harnsauren Ammons in Harnsäure auf dem Filter und nachheriger Abwaschung wurde als Minimum 2 Mgr. Verlust erlitten. Man muss deshalb bei jeder Harnsäurebestimmung nach der

beschriebenen Methode 16 Mgr. zu der durch Wägung erhaltenen Zahl zuaddiren. Allerdings erfährt man auf diese Weise nur den Gehalt an gefärbter, unreiner Harnsäure, doch steht uns kein Mittel zu Dienste, den Farbstoff von der Harnsäure zu trennen, da bekanntlich entweder Umkrystallisiren, oder auch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln: Alkohol, Aether, Chloroform dazu unvermögend sind.

Zwar ist es möglich, dass die Menge des mit der Harnsäure verbundenen Farbstoffes je nach der Farbe des Harns verschieden sein kann. Allein man hat bei der Methode mit Salmiak die Gewissheit, dass der erhaltene Farbstoff innig mit der Harnsäure verbunden ist, während bei der Bestimmung mit Salzsäure nebenbei auch andere Farbstoffe, Indican, gefällt werden können.

Auch durch die Methode mit Salzsäure wird nur der Gehalt an gefärbter Harnsäure ermittelt, und ist bis jetzt keine Methode bekannt geworden, um gleich den Gehalt an reiner Harnsäure zu bestimmen. Ausserdem kommt auch im Harne nur gefärbte Harnsäure vor (? N.), und würde, wenn nur der Beweis vorläge, dass die Harnsäure-Farbstoff-Verbindung eine constante Zusammensetzung hätte, wie aus dem oben Angeführten wahrscheinlich ist, ihre Bestimmung allen Zwecken entsprechen.

Bald hofft Verf. über Untersuchungen berichten zu können, wo derselbe die Menge des mit der Harnsäure niedergeschlagenen Farbstoffes zu bestimmen versucht.

Schliesslich erwähnt Fokker noch, dass der Harnstoff nicht die Ursache ist, warum das in Wasser unlösliche harnsaure Ammon sich in Harn löst.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Zur Erkennung des in den Rothweinen enthaltenen Farbstoffes empfiehlt Mellies*) folgendes Verfahren:

*) Chem. Centralbl. [3. Folge] 5, 825 u. Pharm. Centralh. 16, 34.

In eine Glasröhre von ungefähr 20 CC. Inhalt, die an dem einen Ende geschlossen ist, giesst man 5 — 6 CC. des zu prüfenden Weines und setzt demselben bis zur $^{3}/_{4}$ des Volums Aether zu. Nach einigen Minuten steigt der Aether an die Oberfläche des gefärbten oder nicht gefärbten Weines. Erscheint der Aether gelb gefärbt und nimmt er durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak eine hochrothe Färbung an, so ist dem Weine Campecheholz zugesetzt. Färbt der Aether sich röthlich bis in's Violette und behält er, selbst bei Zugabe von sehr viel Ammoniak, diese Färbung bei, so enthält der Wein Färbermoos. Verliert der roth gefärbte Aether, wenn er mit Ammoniak vermischt wird, seine rothe Farbe ohne in's Violette überzugehen, so ist nur der natürliche Farbstoff des Weines (Oenolin) vorhanden. Verliert der roth gefärbte Aether mit Ammoniak seine Farbe ohne dass letzteres sich selbst färbt, so ist dem Wein Fuchsin zugesetzt. In dem Falle endlich, wo der Aether ungefärbt aufsteigt, nimmt man eine neue Portion des zu prüfenden Weines und giesst das zweifache seines Volums Wasser und das halbe Volum Ammoniak hinzu. Nimmt der Wein eine braunrothe Färbung an, so enthält er Cochenille; färbt er sich dagegen grün, so kann man annehmen, dass keine der angeführten Substanzen darin enthalten ist.

Zur Erkennung eines gut ausgegohrenen und abgelagerten Bieres bedient sich F. J. Král*) einer Lösung von neutralem oder basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd von 20° B:

Setzt man zu gut ausgegohrenem und abgelagertem Biere von genannter Lösung im Verhältnisse 1 : 16, so entsteht eine Trübung und schon nach viertel- bis halbstündigem ruhigem Stehen lagert sich ein relativ geringer Niederschlag ab,**) der kaum den 6. Raumtheil des Gefässes einnimmt, während die darüber stehende klare Flüssigkeit

*) Zeitschrift des österr. Apotheker-Vereins **13**, 84.

**) Der durch das Eisensalz entstehende Niederschlag variirt häufig in seinen Nüancen. Oft färbt sich gleich nach Zusatz von einigen Tropfen der Eisensalzlösung und hierauf erfolgtem Umrühren mit einem Glasstabe das Bier, als sei Gerbsäure darin. Man wird nicht fehlgehen, wenn man a priori diese Meinung acceptirt, denn leider scheint Gerbsäure mitunter als „Klärmittel" für Bier angewendet zu werden. Später nach weiterem Zusatze der Eisensalzlösung wird der Niederschlag schmutzig-grau. Es gibt aber auch Biersorten, bei welchen diese Reactionserscheinungen in umgekehrter Reihenfolge entstehen; aber auch in solchen Fällen wird der sich endlich absetzende Niederschlag schmutzig-grau.

etwa 5 Raumtheile erfüllt. — Ein wenig ausgegohrenes und wenig abgelagertes Bier wird, je jünger es ist, einen um so stärkeren Niederschlag mit der Eisensalzlösung bilden, der sich erst nach 12—24stündigem Stehen absetzt und bis zur Hälfte des ursprünglich von der ganzen Flüssigkeitsmenge erfüllten Raumes einnimmt. Sehr junges Bier wird durch den sich bildenden Niederschlag förmlich dick; nach dem Absetzen ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nie vollständig «blank.»

Zur Entdeckung der schwefligen Säure im Hopfen. Auf die Wichtigkeit der Verwendung schwefelfreien Zinkes bei der Prüfung des Hopfens auf schweflige Säure hat kürzlich V. Griessmayer*) hingewiesen und empfohlen statt des selten schwefelfrei vorkommenden Zinkes Natriumamalgam zu verwenden. A. Vogel**) empfiehlt zu gleichem Zwecke die Anwendung von Cadmium, Magnesium oder Aluminium. Nach den Beobachtungen von R. Wagner***) ist jedoch auch das gewöhnliche Zinkblech zu gebrauchen; dieses entwickelt nämlich beim Auflösen in Säuren keinen Schwefelwasserstoff, weil derselbe durch das stets in geringer Menge vorhandene Blei als Schwefelblei abgeschieden wird.

Auf eine andere Quelle bei dieser Prüfung auftretenden Schwefelwasserstoffes lenkt A. Vogel**) die Aufmerksamkeit. Er hat beobachtet, dass eine grosse Zahl getrockneter Pflanzentheile wie Malvenblätter, Lindenblätter, bei denen an einen Gehalt von schwefliger Säure nicht gedacht werden kann, bei Behandlung mit Zink und Salzsäure (natürlich wenn die Reagentien rein) ebenfalls geringe Mengen von Schwefelwasserstoff entwickeln; ebenso erzeugten die Lupulinsorten alle Schwefelwasserstoff, zuweilen sogar Bier und Bierextract. Es geht daraus hervor, dass unter den angeführten Umständen der Schwefelgehalt dieser Substanzen ebenfalls in geringer Menge zur Bildung von Schwefelwasserstoff beitragen kann.

Unterscheidung von künstlichem Alizarin und Krappextract. J. Reber†) will ein Mittel gefunden haben, um nachzuweisen, ob auf Kattun gedrucktes Roth mit Krappextract oder mit künstlichem Alizarin hergestellt ist. Wenn man das fragliche Muster in eine Auflösung von übermangansaurem Kali eintaucht und dann durch eine Säure zieht, so geht,

*) Diese Zeitschrift 13, 80.
**) Dingler's pol. Journ. 215, 283.
***) Bayer. Industrie- u. Gewerbeblatt 1875 p. 22.
†) Färberzeitung durch Polytechn. Notizblatt 30, 107.

nach den Mittheilungen des Verfassers, das mit Extract erzeugte Roth in ein röthliches Gelb über, während das mit künstlichem Alizarin erzeugte eine ausgesprochene Rosafarbe behält. Noch mehr unterscheiden sich die beiden Arten von Roth bei successiver Behandlung mit doppeltchromsaurem Kali und Salpetersäure. Das mit Krappextract erzeugte Roth wird dabei fast gänzlich entfärbt, das mit künstlichem Alizarin hergestellte dagegen behält eine charakteristische Rosafarbe. Lässt man den so behandelten Stoff dann 2 Minuten in Natronlauge von 18° B. sieden, wäscht ihn und taucht ihn in Salzsäure von 20° B., so erscheint das mit künstlichem Alizarin erzeugte Roth hellgelb, das mit Krappextract erzeugte schmutzig orange.

Zur Anstellung der Versuche verfährt man wie folgt. Die fraglichen Proben werden 2 Minuten lang in eine Auflösung von 1 Grm. übermangansaurem Kali in 200 CC. Wasser eingetaucht, gewaschen, in Salzsäure von 3° B. gebracht, gewaschen, nochmals durch übermangansaures Kali genommen, gewaschen und schiesslich in Oxalsäurelösung von 1° B. gebracht.

Will man doppeltchromsaures Kali verwenden, so bringt man die Proben 2 — 3 Minuten in eine Auflösung von 10 Grm. doppeltchromsaurem Kali in 200 CC. Wasser, lässt abtropfen, nimmt durch Salpetersäure von 5° B. und wäscht.

Ueber die Prüfung des käuflichen Ultramarins auf seine Zartheit. Es ist in einigen Fällen, z. B. bei der Anwendung zum Bläuen der durch die Chlorkalkbäder erzeugten Druckstellen, von Wichtigkeit das Ultramarin auf seine Feinheit und Zartheit zu prüfen. Ch. Brenner*) empfiehlt dazu ein einfaches Verfahren, welches sich auf die längere oder kürzere Zeit gründet, welche die gepulverte Farbe in Wasser suspendirt bleibt. Zu diesem Zwecke wägt man von der trockenen Farbe 2 Grm., von der teigigen fünfzigprocentigen Farbe 4 Grm. ab, reibt sie erst mit wenig destillirtem warmen Wasser zu einem homogenen Brei an, setzt dann noch 300 CC. destillirtes Wasser hinzu, giesst das Gemenge in einen gläsernen Präcipitir-Cylinder von 1 Liter Inhalt und taucht, nachdem man dasselbe mit einem Glasstabe gut umgerührt und in eine wirbelnde Bewegung versetzt hat, einen 5 Centimeter breiten und 40 Centimeter langen Streifen von weissem Druckcalico ein, so

---

*) Bull. de la Société de Rouen 1874 t. II. p. 37 und Dingler's pol. Journ. **214**, 248.

Nimmt man, und gewiss mit Recht, an, dass die Voit-Seegen-sche Methode, was den Gesammtstickstoff betrifft, Resultate liefert, die der Richtigkeit sehr nahe stehen, so ergibt sich, dass nach dem Hüfner'schen Verfahren eine constante Stickstoffmenge, die im Durchschnitt etwas mehr als 10 pCt. Harnstoff entsprechen würde, unbestimmbar bleibt. Dieses Deficit muss also auf Rechnung derjenigen stickstoffhaltigen Substanzen kommen, die täglich neben dem Harnstoff aus dem Organismus austreten und die auch durch unterbromigsaures Natron nicht oder nur unvollständig zersetzt werden. Der Wechsel in der Differenz der nach Liebig gefundenen Werthe von den nach den beiden anderen Methoden erhaltenen, wäre dagegen theils auf die bekannten Mängel der Methode, theils aber und vielleicht mehr noch auf die Inconstanz des Verhältnisses zurückzuführen, in welchem die Menge der anderen Stoffe, die gleichfalls beim Liebig'schen Verfahren gefällt werden, zur Menge des Harnstoffs und der übrigen stickstoffhaltigen Substanzen des Harns steht.

Dafür, dass eher der letztere Grund gelten möchte, spricht der Umstand, dass die Differenzen zwischen den nach den 3 Methoden erhaltenen Zahlen, wie Verf. durch eine zweite Versuchsreihe beweist, constanter werden, sobald man es mit dem Urin eines gesunden Individuums zu thun hat, das sich im Stickstoffgleichgewicht befindet.

Eine neue Methode der Harnsäurebestimmung. Auf die Eigenschaft der Harnsäure mit Ammon in alkalischer Lösung eine unlösliche Verbindung zu geben, gründet A. P. Fokker*) eine Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung, eine Methode, die unter Umständen auch für den Harn brauchbare Resultate gibt.

100 CC. der durch kohlensaure oder phosphorsaure Salze alkalisch gemachten Flüssigkeit versetzt man mit 10 CC. gewässerter Salmiaklösung und lässt sie einige Stunden ohne Umrühren ruhig stehen. Bald, je nach dem Harnsäuregehalt der Flüssigkeit, hat sich in 2 bis 6 Stunden, bei sehr verdünnten Lösungen nach längerer Zeit, die gesammte Harnsäure-Ammonverbindung grösstentheils am Boden, theils auch an den Wänden und an der Oberfläche als ein feinkörniges Pulver abgesetzt. Man bringt jetzt die Flüssigkeit und nachher das Sediment mit einer Feder auf ein kleines (ungefähr 3 Centimeter Radius) vorher mit $^{1}/_{10}$ Normal-Salzsäure behandeltes und gewogenes Filterchen, was bei einiger

*) Archiv f. Physiologie 10, 153.

Uebung in 1 bis 2 Viertelstunden leicht gelingt. Nachdem die Flüssigkeit abgelaufen ist, steckt man die Röhre des Trichters in einen, eine enghalsige Flasche genau schliessenden, durchbohrten Kork, damit man behufs Umwandlung des Urats in Harnsäure das Präcipitat auf dem Filter mit Salzsäure behandeln kann und füllt jetzt Trichter und Filter, letzteres bis zu $^1/_2$ Centimeter vom Rande, vorsichtig mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, lässt es einige Stunden ruhig stehen, entfernt darauf den Trichter aus dem Korke, lässt ablaufen, wäscht mit destillirtem Wasser bis zum Schwinden der sauren Reaction, trocknet und wägt. Nach dieser Methode findet man nie weniger, öfters etwas mehr Harnsäure, wie mit der gewöhnlichen Methode mit Salzsäure, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

Harnsäure gelöst durch	mit Salmiak	mit Salzsäure
$Na_2HP\Theta_4$	0,107	0,105
idem	0,110	0,105
« bis	0,109	0,106
idem	0,100	0,089
idem	0,083	0,080
« bis	0,083	0,079
idem	0,138	0,137
$Na_2HP\Theta_4 + KH\Theta$	0,132	0,125
idem bis	0,133	
idem	0,184	0,170
„ bis	0,181	0,172
$K_3P\Theta_4 + KH\Theta$	0,079	0,071
$Na_2HP\Theta_4 + Na_2C\Theta_3$	0,101	0,094
idem	0,023	0,024.

Die Ursache, warum aus Lösungen von Harnsäure durch die neue Methode mehr gefunden wird, wie mit der alten, kann nicht der Gehalt an gelösten Salzen sein, da Verf. experimentell gefunden hat, dass ein verschiedener Gehalt an phosphorsauren oder kohlensauren Alkalien das Resultat der Bestimmung je nach der einen oder anderen Methode nicht beeinflusst.

Nach Fokker's Bestimmungen gibt die Präcipitation einer Harnsäurelösung durch Salzsäure sehr unbestimmte Resultate. Zwar wird allgemein angenommen (Neubauer, Stadion, Zabelin*) u. A.),

*) Annal. d. Chem. u. Pharmacie 1863.

dass 100 CC. Wasser 4,5 Mgr. Harnsäure lösen und hat Verf. öfters Bestimmungen gemacht, die damit übereinstimmten; ein anderes Mal aber fand sich viel mehr gelöst.

Meistens gibt das Filtrat einer Harnsäurebestimmung durch Salzsäure, mit kohlensaurem Natron übersättigt und mit Salmiaklösung versetzt, eine abermalige Trübung von saurem harnsaurem Ammon. In einzelnen Fällen war dies aber nicht der Fall, und scheint es deshalb, dass die Absetzung von Harnsäure nach Salzsäurezusatz von verschiedenen Umständen abhängig sei und bei verschiedener Concentration und Menge der zugesetzten Salzsäure verschieden sein kann.

Beim Harn verfährt man zur Harnsäurebestimmung mit Salmiak in folgender Weise:

Mit der Pipette misst man 100 CC. Harn in ein Becherglas und setzt kohlensaure Natronlösung zu bis zur stark alkalischen Reaction. Nach 4 bis 6 Stunden filtrirt man die Erdphosphate ab und wäscht dieselben mit heissem Wasser aus. Filtrat und Waschwasser mischt man darauf mit 10 CC. Salmiaklösung ohne umzurühren, da sich sonst das Urat an den Stellen, wo der Glasstab das Glas berührt hat, sehr fest ansetzt. Nach 6 bis 12 Stunden sammelt man das gefällte harnsaure Ammon auf ein Filterchen und verfährt genau nach der angegebenen Weise.

Gewöhnlich hat sich der grösste Theil des Sedimentes auf dem Boden des Becherglases abgesetzt, und gelingt es sehr leicht, dasselbe, nachdem die obenstehende Flüssigkeit abfiltrirt ist, ohne Verlust auf das Filter zu bringen. Bisweilen ist es fester an die Wand des Glases geklebt, doch ist es auch dann bei einiger Uebung nicht besonders schwierig, mit einer Feder dasselbe gänzlich auf dem Filter zu sammeln.

Ebenso, wie bei der Bestimmung aus wässerigen Lösungen, wird auch beim Harne durch die neue Methode gewöhnlich etwas mehr Harnsäure gefunden.

Der grosse Vortheil dieser Methode ist aber der, dass öfters aus Harnen, die mit Salzsäure gar keine oder nur eine sehr geringe Ausscheidung geben, mit Salmiak eine bedeutende Menge Harnsäure bestimmt wird.

Was die Ursache dieser Erscheinung sei, ist dem Verf. nicht klar geworden; wahrscheinlich ist eine Verbindung der Harnsäure mit einem andern organischen Harnbestandtheil da, eine Verbindung, die nicht durch Salzsäure, aber leicht durch Ammoniak gelöst wird.

Ein zweiter wesentlicher Vortheil ist auch noch der, dass man Albumin enthaltenden Harn nicht vorher zu enteiweissen braucht, zumal da dies in vielen Fällen gar nicht durch Kochen gelingt, und die Entfernung des Albumins durch Alkohol zu kostbar und ziemlich zeitraubend ist.

Was die Resultate der Bestimmung im Harn angeht, so gibt folgende Tabelle eine Vergleichung beider Methoden:

100 CC.	mit Salmiak	corrigirte Zahl	mit Salzsäure	Bemerkungen.
Nachtharn	0,033	0,049	0,028	
idem	0,054	0,070	0,030	
Vormittagharn	0,078	0,094	0,007	
idem	0,043	0,059	0,009	
bis	0,041	0,057		
Nachmittagharn	0,039	0,055	0,006	
Nachtharn	0,039	0,055	0,000	
Gesammtharn	0,021	0,037	0,015	Alle diese Harne von
idem	0,013	0,029	0,005	einem gesunden
Nachtharn	0,046	0,062	0,003	Manne v. 34 Jahren.
Nachtharn	0,098	0,114	0,070	Altes Weib.
Gesammtharn		0,044		
	0,057	0,073	0,043	Mann von 40 Jahren.
Nachtharn	0,082	0,098	0,065	
Harn	0,029	0,045	0,001	
Nachtharn	0,014	0,030	0,003	
idem	0,023	0,039	0,014	
Gesammtharn	0,017	0,033	0,015	
idem	0,059	0,075	0,042	Sedimentirender Harn.
idem	0,015	0,031	0,007	Alle diese Harne von
idem	0,048	0,064	0,040	einer 50jährig. Frau.
Nachtharn	0,010	0,026	0,000	Weib von 42 Jahren.
idem	0,015	0,031	0,006	
idem	0,012	0,028	0,007	
idem	0,013	0,029	0,004	
idem	0,048	0,064	0,045	Sedimentirend.

In der vergleichenden Tabelle ist für die Bestimmung mit Salzsäure keine, für die neue Methode aber wohl eine Correction angebracht.

Bei der alten Methode ist dies nicht üblich, weil allgemein angenommen, dass, wenn man nach der Heintz'schen Vorschrift arbeitet, in den zur Abwaschung benutzten 30 CC. Wasser und dem Filtrate

lust zahlreicher antiker Werke auf die physikalische Beschaffenheit des Papyrusstoffes, speciell auf dessen Neigung in feuchter Luft zu vermodern, zurückzuführen sei.

Ueber den Nachweis von Terpentinöl oder Rosmarinöl in Maschinenölen namentlich im Olivenöl hat M. Burstyn*) Mittheilungen gemacht.

Bekanntlich versetzt man oft Olivenöl, welches als Schmiermaterial verwendet werden soll, mit Terpentinöl oder Rosmarinöl in der Absicht, es für die Arbeiter ungeniessbar zu machen. An den Chemiker tritt daher nicht selten die Aufgabe heran, den Nachweis zu liefern, ob in einem gegebenen Olivenöle solche Zusätze vorhanden sind oder nicht. Die gewöhnlichen Reactionen genügen nicht, da die zugesetzten Mengen immer nur sehr geringe sind und etwa auftretende Erscheinungen durch die Gegenwart des Fettes verdeckt werden. Selbst die nach des Verfassers Ansicht empfindlichste Reaction auf Terpentinöl — nämlich Bläuung von Jodkaliumstärke — versagt ganz, wenn das Terpentinöl nur einige Zeit mit dem Olivenöle in Berührung war, da der Ozongehalt des ersteren eine Oxydation des fetten Oeles herbeiführt und natürlich nicht mehr zersetzend auf das Jodkalium einwirken kann**). Burstyn fand sich deshalb veranlasst nach einer schärferen Methode zu suchen. Er empfiehlt als solche die folgende, welche sich ihm bei wiederholter sorgfältiger Prüfung als vollkommen zuverlässig erwiesen hat.

Versetzt man Olivenöl mit dem gleichen Volum 90 procentigen Alkohols und schüttelt tüchtig durch, so gehen neben einer ganz geringen Menge des fetten Oeles nur die vorhandenen freien Säuren in die alkoholische Lösung über.***) Ist jedoch in dem vorliegenden Olivenöle Terpentinöl oder Rosmarinöl enthalten, so gelangen auch diese zum weitaus grössten Theile in die Lösung. Nach einigen Stunden Ruhe scheidet sich die alkoholische Lösung vollkommen klar über dem Oele ab und kann nun abgehoben und weiter untersucht werden. Um das Terpentinöl etc. von den gelösten Säuren zu trennen, unterwirft man die alkoholische Lösung einer Destillation im Wasserbade. Mit den

*) Dingler's polyt. Journ. **214**, 300.

**) Einige Stunden nach erfolgtem Zusatz tritt indessen die Reaction noch recht deutlich hervor, wenn man das fragliche Oel mit einer Lösung von Jodkaliumstärke schüttelt und der Gehalt desselben an Terpentinöl nicht weniger als 0,5 Volumprocente beträgt.

***) Vergl. des Verfassers Mittheilungen in dieser Zeitschrift **11**, 288.

Alkoholdämpfen gehen auch Dämpfe des flüchtigen Oeles über und es findet sich dessen grösste Menge namentlich in den ersten Destillationsproducten. Von der gelösten Oelsäure und den fetten Säuren geht, wie vorauszusehen war, nichts in das Destillat über, wovon man sich durch die Reaction desselben überzeugen kann, die vollkommen neutral ist, während der Destillationsrückstand stark saure Reaction zeigt. Man hat es also im Destillate mit einer reinen alkoholischen Lösung des flüchtigen Oeles zu thun, dessen Gegenwart nun leicht nachgewiesen werden kann. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung mit Wasser, so erfolgt Trübung, wenn nicht weniger als 0,1 Volumprocent des flüchtigen Oeles im Alkohol gelöst ist. Bei Gegenwart geringerer Mengen desselben tritt keine Trübung mehr ein. Gibt man aber zu einer solchen verdünnten Lösung von Terpentinöl oder Rosmarinöl in Alkohol einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so zeigt sich an der Trennungsschichte beider Flüssigkeiten sofort eine deutliche rosenrothe Färbung, welche man am besten wahrnimmt, wenn man das Probirgläschen gegen ein weisses Papier hält. Die letztere Reaction ist sehr empfindlich und ist noch ganz entschieden wahrnehmbar, wenn die alkoholische Lösung nicht mehr als ein Zehntausendstel Terpentinöl oder Rosmarinöl enthält. Bei Gegenwart grösserer Mengen des flüchtigen Oeles fällt die Schwefelsäure als rosenrothe Flüssigkeit zu Boden*). Ein Unterschied in der Reaction konnte — wenigstens bei dem Rosmarinöle, welches dem Verfasser bei den Versuchen zu Gebote stand — nicht beobachtet werden; höchstens eine etwas schwächere Nüancirung des Roths. Das Rosmarinöl enthielt eben eine nachweisbare Menge Terpentinöl.

Zur Erprobung der Methode wurde reines Olivenöl und solches, das mit Terpentinöl oder Rosmarinöl in mehrfach abgeänderten Verhältnissen versetzt war, in der oben angegebenen Weise behandelt. Das alkoholische Destillat, welches von der Waschung reiner Oele herrührte, zeigte weder eine Trübung auf Zusatz von Wasser, noch erfolgte mit Schwefelsäure die oben beschriebene Reaction. Dagegen gab das Destillat, welches von der Waschung solcher Oele herrührte, die zuvor mit Terpentinöl oder Rosmarinöl versetzt waren, bei Verdünnung mit Wasser eine Trübung, wenn die zugesetzte Menge des flüchtigen Oeles nicht

*) Auch bei frisch bereiteten Lösungen von ozonreichem Terpentinöle in Alkohol versagt die Reaction mit Jodkaliumstärke, da in diesem Falle sogleich Essigsäurebildung eintritt.

weniger als 0,3 Volumprocente des fetten Oeles betrug; bei Anwesenheit geringerer Mengen des flüchtigen Oeles blieb die Trübung meist aus; es erfolgte aber die Reaction mit Schwefelsäure noch ganz deutlich, wenn das Oel 0,05—0,02 Volumprocente Terpentinöl oder Rosmarinöl enthielt. Die letztere Menge ist so ziemlich als Grenze der Reaction anzusehen. Es wird in diesem Falle die Reaction auch nur bei dem ersten Destillationsproducte eintreten.

Welches von den flüchtigen Oelen vorliegt muss durch den Geruch entschieden werden, welcher besonders deutlich hervortritt, wenn man die ersten Destillationsproducte reichlich mit Wasser versetzt.

Dass auch die Gegenwart anderer flüchtiger Oele im Olivenöle auf demselben Wege nachgewiesen werden kann, ist selbstverständlich.

Zur Analyse stickstoffhaltiger Düngemittel. Vor etwa 2 Jahren analysirte C. Schumann ein aus England bezogenes «braunes schwefelsaures Ammoniak», welches nach seiner Untersuchung 73,94 % Rhodanammonium und daneben nur 14,87 % reines schwefelsaures Ammoniak enthielt. Einige im Kleinen mit diesem Salze angestellte Düngungsversuche erwiesen eine für das Pflanzenwachsthum sehr schädliche Wirkung der erstgenannten Verbindung und bestätigten die gleicherweise schon von Nobbe gemachten Beobachtungen. Neuerdings hat nun P. Wagner*) wieder einen Fall von Pflanzenvergiftung durch Rhodanammonium, welcher bei einem Gerstenfelde von 15 Morgen Ausdehnung beobachtet wurde, mitgetheilt.

Es ergibt sich aus diesen Beobachtungen für den analytischen Chemiker der Schluss, dass in Zukunft bei Prüfung stickstoffhaltiger Düngemittel stets auf das Pflanzengift Rhodanammonium Rücksicht zu nehmen ist.

Zur Prüfung des Chloroforms. Ulex macht im Archiv d. Pharmacie darauf aufmerksam, dass Chloroform vorkommt, welches alle von der Pharmacopoea germanica verlangten Eigenschaften besitzt und doch für ärztliche Zwecke unbrauchbar ist. Lässt man nämlich den grössten Theil einer Probe solchen Chloroforms verdunsten, so entwickelt der Rückstand einen eigenthümlichen brenzlichen Geruch, der an Holzgeist erinnert. Es mag wohl aus Methylalkohol bereitet sein. Wenn solches

*) Bericht über Arbeiten der landw. Versuchs- und Auskunftsstation zu Darmstadt 1874 p. 69; vom Verfasser eingesandt.

Chloroform mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt wird, so färbt sich die Mischung und wird braun, während gutes Chloroform, in gleicher Weise behandelt, farblos bleibt.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber die Natur der Fermente. Schon seit längerer Zeit vertritt J. Duval*) die Ansicht, dass ein und dasselbe Ferment, je nach dem Medium in welchem es sich befindet, ganz verschiedene Gährungen hervorrufen kann. Zum Beweise hat Duval versucht, ein möglichst einfaches und gleichförmiges Ferment darzustellen, indem er die gewöhnlich sehr verschiedenartige Formelemente zeigende Bierhefe, durch viermal wiederholtes Einsetzen in gekochten und filtrirten Traubensaft, derartig reinigte, dass nur noch die bekannten grossen mit centralem Kern versehenen Kugeln von Saccharomyces cerevisiae vorhanden waren.

Die sonst der Hefe häufig beigemischten Bacterien und molecularen Granulationen waren schon nach der zweiten Zucht verschwunden. Diese Hefe wurde sodann zu einer mit Glycose versetzten Molke gethan, wo sie in kurzer Zeit Milchsäuregährung bewirkte. Duval gibt an, dass er auf diesem Wege im Stande sei, die Milchsäure weit billiger und reiner in grossen Massen herzustellen, als dies auf dem bis jetzt gebräuchlichen Wege der Fall sei.

Bei diesem Versuche hatte die Hefe nicht allein chemisch ihren Charakter gänzlich geändert, indem sie aus einem Alkoholferment in ein Milchsäureferment verwandelt worden war; sie hatte auch morphologisch ein ganz verändertes Aussehen. An Stelle der gewöhnlichen Hefekugeln fanden sich nämlich zahlreiche Reihen von Bacterien, sowie moleculare Ketten heller, glänzender sehr kleiner Kugeln. Bacterien sowohl wie diese Kugeln lässt Duval endogen aus den Hefezellen entstehen.

Solche gereinigte Hefe einem frisch gelassenen und gekochten Herbivorenharn zugesetzt, bewirkte Benzoegährung, verwandelte sich also aus

*) Aus Journ. de l'anat. et de physiol. durch Centralblatt f. d. med. Wissenschaften 1875 p. 118.

einem Alkoholferment in ein Benzoeferment, wobei analoge morphologische Veränderungen eintraten.

Ueber Menschen- und Kuhmilch. Schon im Jahre 1869 hat Ph. Biedert*) auf gewisse Unterschiede in dem chemischen Verhalten des Caseïns der Menschen- und Kuhmilch hingewiesen. Eine Reihe von Säuren, wie Salpetersäure, Phosphorsäure etc., ferner Salzlösungen, wie Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia, fällen in bestimmter Concentration die Menschenmilch nicht, wohl aber die Kuhmilch. Diese Abweichungen lassen sich nur auf ein verschiedenes Verhalten des Caseïns zurückführen. Von den zur Darstellung des Caseïns angegebenen Methoden schlägt nach den Untersuchungen von Biedert bei Menschenmilch jede fehl, wogegen jedoch bemerkt werden muss, dass die Fällung mit Magnesia sulfurica von Tolmatscheff auch bei Frauenmilch mit Erfolg angewandt worden ist. — Biedert fällt die Milch zur Abscheidung des Caseïns mit absolut. Alkohol und zieht das Coagulum mit Aether aus. So dargestellt zeigen Kuh- und Menschencaseïn schon in ihrem äusseren Ansehen einige Unterschiede. Das Menschencaseïn löst sich bis auf einen geringen Rückstand in Wasser zu einer klar filtrirenden Lösung, das Kuhcaseïn dagegen nur zum allerkleinsten Theil. Das Menschencaseïn löst sich auch viel leichter in Säuren und Salzlösungen, vor Allem leicht in Verdauungssalzsäure und künstlichem Magensaft, welchem Kuhcaseïn lange widersteht. Die wässerigen Lösungen von Menschencaseïn zeigen gegen Reagentien fast genau dasselbe Verhalten, wie menschliche Milch selbst. Eine Lösung von Kuhcaseïn in Alkali, mit Phosphorsäure und Milchsäure bis zur neutralen Reaction versetzt, zeigt sich im Wesentlichen in ihrem Verhalten gegen Reagentien der Kuhmilch gleich. — Säuert man menschliche Milch stark mit Milchsäure an und scheidet daraus das Caseïn durch Fällen mit Alkohol ab, so ist es in Wasser unlöslich und verhält sich auch gegen Reagentien ähnlich dem Kuhcaseïn. Eine alkalische Lösung dieses sauren Caseïns zeigt dagegen wieder erhebliche Unterschiede von einer gleich dargestellten Lösung des Kuhcaseïns.

Die Coagula, welche Kuhmilch mit dem salzsauren Auszug des Kälbermagens bildet, sind weit derber, wie die der Menschenmilch. In künstlicher Verdauungsflüssigkeit löst sich das Menschencaseïn vollständig, was bei dem Kuhcaseïn nicht der Fall sein soll.

---

*) Centralblatt f. d. med. Wissenschaften 1875 p. 76.

Ueber die Bildung von Gallenpigment aus Blutfarbstoff im Thierkörper. Fürst Tarchanoff*) hat durch neue Versuchsreihen constatirt, dass von Hunden, denen in der Chloroformnarcose 100 CC. einer bei 30° gesättigten Hämoglobinlösung nach und nach in die Iugularvene eingespritzt wurden, ein gallenfarbstoffhaltiger Harn entleert wird.

Zum Nachweis der Gallenfarbstoffe diente die Gmelin'sche Reaction, die jedoch nicht mit dem Harn direct angestellt wurde, weil hier der Indicangehalt leicht Verwechselungen herbeiführen kann. Der Urin wurde zur Untersuchung auf Gallenfarbstoff mit Kalkmilch versetzt und sodann Kohlensäure bis zur Sättigung des Kalkes eingeleitet. Der so erhaltene Niederschlag reisst den grössten Theil des Gallenfarbstoffs mit nieder, während ein Theil in Lösung bleibt, den man jedoch auch erhalten kann, wenn man das Filtrat, nach dem Kohlensäureeinleiten, mit etwas phosphorsaurem Natron versetzt. Die erhaltenen Kalkniederschläge wurden in Essigsäure gelöst und diese Lösungen zu den Reactionen benutzt.

Der Verfasser überzeugte sich durch besondere Controlversuche, dass weder Wasserinjection allein noch hinreichend lange Chloroformnarcose für sich den Harn gallenfarbstoffhaltig macht.

Hiergegen bemerkt B. Naunyn:**) «Solche Versuche liegen schon in grosser Zahl vor; sie beweisen indessen nichts, da, wie von Voit, mir, Steiner und vielen anderen nachgewiesen, Gallenfarbstoff beim Hunde in Folge aller möglichen — auch der leichtesten — Eingriffe im Harn auftritt, und da es nicht gelingt, bei Kaninchen die gleichen Resultate zu erhalten.»

Zur Abscheidung der Glycocholsäure aus der Galle. Schichtet man nach G. Hüfner***) in einem engen Cylinder vor dem Zusatz der Säure etwas Aether auf die Galle, so wird die durch den Säurezusatz bewirkte, anfangs milchige Fällung, bald krystallinisch und zwar unter Umständen so rasch, dass schon nach wenig Minuten die ganze Flüssigkeitsmenge zu einer festen Masse gesteht. Der Aether färbt sich dabei gelb bis braun, nach längerem Stehen purpurfarben bis violett und wenn er verdunstet ist, zeigt sich die Krystallmasse so fest und dicht, dass man das Glas umdrehen kann.

Wenn man nach Beendigung der Krystallisation den Aether abgiesst,

*) Centralblatt f. d. med. Wissenschaften 1875 p. 761.

**) Archiv der Physiolog. 9, 566.

***) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] 10, 267.

den Rest mit viel Wasser anrührt, in einem verstopften Cylinder tüchtig durchschüttelt, dann auf ein grosses glattes Filter bringt und so lange mit kaltem Wasser abwäscht, bis das Filtrat nicht mehr grün ist, so bleibt auf dem Filter eine reichliche, dicht verfilzte, grau-grünliche Krystallmasse zurück, die nach einmaligem Umkrystallisiren farblos wird.

Soll die Krystallisation aus der rohen Galle möglichst rasch erfolgen, so ist es gut, auf je 40 CC. derselben nicht mehr als 2 CC. der starken reinen Salzsäure zu verwenden.

Ueber die Harnfarbstoffe aus der Indigogruppe. M. Nencki*) hat die Versuche von Jaffé, nach welchen Indol, subcutan Kaninchen injicirt, eine bedeutende Vermehrung des Indicans resp. Indigblaus im Harn zu Folge haben soll, von Dr. Masson wiederholen lassen und Jaffé's Resultate vollständig bestätigt gefunden. Von 0,153 Grm. Indol, einem Kaninchen in wässeriger Lösung von 40° C. unter die Haut gespritzt, erscheinen 0,0405 Grm., also etwa $^1/_3$, im Harn als Indigblau wieder. Hiernach ist nicht zu zweifeln, dass das Indol im Thierkörper zu Indigblau oxydirt wird, ein Vorgang, den man sich nach der Gleichung:

$$C_8H_7N \text{ (Indol)} + 2O = C_8H_5NO \text{ (Indigblau)} + H_2O$$

verlaufend denken kann, und der bis jetzt nur im Thierkörper realisirt worden.

Versuche, die Masson über das Verhalten von Ox- und Dioxindol im Organismus des Menschen, des Hundes und des Kaninchens angestellt, haben stets zu gleichen Resultaten geführt.

Beide Substanzen konnten nach dem innerlichen Gebrauch aus dem Urin nicht wieder dargestellt werden. Dagegen wurden durch Erwärmen des Harns mit Salzsäure, durch Ausziehen mit Alkohol und Aether, stets rothe Farbstoffe in geringer Menge erhalten, die durchaus Aehnlichkeit hatten mit denjenigen, die man bei der Oxydation der wässerigen Ox- und Dioxindollösungen an der Luft erhält.

Interessante Resultate ergaben Fütterungs-Versuche die Niggeler, auf Nencki's Veranlassung, mit Isatin anstellte. Sowohl aus dem Menschen- wie Hundeharn wurde nach dem Genuss von Isatin ein Farbstoff erhalten, der die grösste Aehnlichkeit mit dem Indigroth (Heller's Urrhodin) hatte. Zu seiner Darstellung wurde der Menschenharn nach dem Genuss von 2 Grm. Isatin von 24 Stunden gesammelt, auf $^1/_3$ einge-

*) Berichte d. deutsch. chem Gesellsch. 7, 1593.

dampft und mit starker Salzsäure versetzt. Der Urin färbt sich erst intensiv roth, wird immer dunkler, bis fast schwarz und endlich scheidet sich nach mehreren Stunden ein Farbstoff aus, der unter dem Mikroskop als dunkle, rothe Körner erscheint. Heisser Alkohol löste etwa $^2/_3$ dieses Farbstoffs mit schön karminrother Farbe, während $^1/_3$ ungelöst zurück blieb. Der nach dem Verdampfen des Alkohols erhaltene Farbstoff bildet nach dem Trocknen ein schwarzrothes, metallisch glänzendes Pulver. Im Reagensglase erhitzt, sublimirte er in rothen Dämpfen, jedoch weit weniger als eine entsprechende Indigomenge. Er ist nur spurenweise in heissem Wasser löslich, leicht dagegen mit karminrother Farbe in Eisessig und Alkohol. In Ammon und Natronlauge löst sich der Farbstoff wenig mit braunrother Farbe; aus beiden Lösungen wird er in braunen, amorphen Flocken gefällt. Durch längeres Kochen dieser Lösungen wird die Farbe zuerst schmutzigbraun und endlich ganz entfärbt; ebenso entfärben Chlorkalk und Salpetersäure seine alkoholische Lösung. Spectroskopisch untersucht, zeigte die alkoholische oder essigsaure Lösung keinen Absorptionsstreifen. Krystallinisch konnte er nicht erhalten werden.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand löst sich mit braunrother Farbe in Ammon und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure in amorphen Flocken gefällt. Trocken stellt er ein schwarzbraunes, metallisch glänzendes Pulver dar und lässt sich nicht sublimiren.

In kaltem Alkohol und Eisessig ist er nicht, in heissem nur spurenweise löslich; sehr leicht löst er sich mit braunrother Farbe in Ammon und Alkalien. Bei fortgesetztem Kochen mit Alkalien wird die Farbe hellgelb. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure wird der Farbstoff zerstört.

Ist das Indol nun wirklich ein Product der Eiweissverdauung durch das Pancreas, so erklärt sich damit auch das Vorkommen des Indicans im Harn vollständig. Das im Darme entstandene Indol wird resorbirt, im Blute zu Indigblau oxydirt und mit Zucker gepaart als Indican ausgeschieden. Auch das Auftreten des Indigroths im Urin liesse sich dann einfach dadurch erklären, dass ein Theil des im Darm entstandenen Indols zunächst zu Isatin umgewandelt wird, welches dann, wie dies die Versuche von Niggeler zeigen, in den rothen Farbstoff übergeführt wird. Allein hiergegen erklärt W. Kühne:*) Ein Product der Pancreasver-

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 8, 206.

setzt wird. Denn wenn man zu frisch gefälltem, gut ausgewaschenem und in Wasser aufgeschlämmtem Chlorsilber Eisenoxydsalzlösung gibt und dann einen Tropfen einer Rhodanammoniumlösung, so erhält man nicht die Bildung des weissen Rhodansilbers, sondern sofort die blutrothe Färbung des entstandenen Rhodaneisens. Die nach dem Ausfällen des überschüssig zugesetzten Silbers als Rhodansilber bleibende rothe Färbung durch das gebildete Rhodaneisen ist der Index für die Beendigung der Analyse.

Diese Reaction hat F. A. Falck*) auch zur Bestimmung des Chlors im Urin benutzt.

Will man nach dieser Methode den Chlorgehalt in Lösungen neutraler Chlormetalle bestimmen, so verfährt man folgendermaassen.

Zu der abgemessenen Menge der Lösung werden 5 CC. Eisenalaunlösung zugesetzt und soviel Salpetersäure bis die Flüssigkeit farblos ist. Jetzt wird durch einige Tropfen einer tirirten Rhodanammoniumlösung die Flüssigkeit roth gemacht und so lange titrirte Silberlösung zugesetzt, bis die rothe Färbung verschwunden ist. Es wird wieder Rhodanammoniumlösung tropfenweise zugesetzt, bis die Flüssigkeit einen Stich ins röthliche zeigt. Die Differenz der verbrauchten CC. Silber- und Rhodanammoniumlösung entspricht dem Chlorgehalt der Flüssigkeit.

Um den Chlorgehalt des Urins maassanalytisch zu bestimmen, wird man am besten folgenden Weg einschlagen.

10 CC. des filtrirten Urins werden nach Zusatz von chlorfreiem Salpeter und kohlensaurem Natron in einer Platinschale eingedampft, verascht, die weisse Salzmasse mit Hülfe von Wasser sorgfältig in ein Becherglas gespült und gelöst. Diese alkalische Flüssigkeit wird mit reiner Salpetersäure angesäuert und nach Zusatz von 5 CC. Eisenalaunlösung mit Hülfe von 1—2 Tropfen der titrirten Rhodanammoniumlösung blutroth gemacht. Jetzt wird von der titrirten Silberlösung so lange tropfenweise zugesetzt bis die rothe Färbung der Flüssigkeit eben verschwunden ist.

Die so verbrauchte Menge Silberlösung entspricht nicht ganz dem in der Flüssigkeit enthaltenen Chlor, weil beim Veraschen mit Salpeter sich stets salpetrigsaure Salze bilden und die durch den Zusatz von Salpetersäure frei werdende salpetrige Säure die Endreaction stört. Man erhält nur einen annähernden Werth für den Chlorgehalt.

Jetzt werden wieder 10 CC. Urin verascht, die Lösung mit Salpetersäure stark sauer gemacht und gemäss der Annäherungsprobe mit

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 8, 12.

einem Ueberschuss von Silberlösung versetzt, so dass alles vorhandene Chlor an Silber gebunden ist. Diese Mischung wird auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung der salpetrigen Säure erhitzt, abgekühlt, mit 5 CC. Eisenalaunlösung versetzt und von der Rhodanammoniumlösung tropfenweise so lange zugesetzt, bis die rothe Färbung des gebildeten Rhodaneisens eben nicht mehr verschwindet. Die Differenz zwischen den verbrauchten CC. Silber- und Rhodanammoniumlösung entspricht dann dem in dem Urin enthaltenen Chlor.

Hat man soviel Urin zur Verfügung, dass die Menge nur zu einer Bestimmung hinreicht; so wird die alkalische Harnaschenlösung mit Salpetersäure ganz schwach sauer gemacht und nun so lange Silberlösung zugesetzt, bis neben dem weissen Chlorsilber gelbes phosphorsaures Silber ausfällt. Das Chlor ist alsdann vollständig an Silber gebunden, die salpetrige Säure wird nach Zusatz von Salpetersäure durch Erhitzen verjagt und wie oben angegeben weiter verfahren.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes anderer thierischer Flüssigkeiten wird analog wie im Urin auszuführen sein.

Zur Anwendung vorstehender Methode hat man folgende Lösungen nöthig:

Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, von der am besten 1 CC. 10 Mllgrm. Chlornatrium entspricht.

Lösung von Rhodanammonium, die auf die Silberlösung genau gestellt ist, d. h. von der 10 CC. hinreichend sind, um das in 10 CC. Silberlösung enthaltene Silber genau als Rhodansilber auszufällen.

Kalt gesättigte Lösung von chlorfreiem, krystallisirtem Eisenalaun.

Analytische Belege für die Chlorbestimmung in der Harnaschenlösung:

Gewichtsanalytisch.	Mit Silber- und Rhodansalzlösung.			Nach Mohr.
	in der mit $N\Theta_3H$ angesäuerten Aschelösung.	mit $N\Theta_3H$ und Verjagen der $N_2\Theta_3$ in der Wärme.	erst Cl an Ag gebunden, dann $N_2\Theta_3$ verjagt.	
0,1678 0,1680	0,1640	0,1650 0,1651	0,1680 0,1680 0,1680	0,1700
0,0802 0,0801	0,0765	0,0775	0,0800 0,0800	—

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Zur Nachweisung von Alkaloiden in Leichentheilen. W. Schwanert*) fand bei der Untersuchung von bereits in Fäulniss übergegangenen Gedärmen, Leber, Milz menschlicher Leichen einen flüssigen, flüchtigen, durch einen eigenthümlichen Geruch ausgezeichneten basischen Körper, der nach dem Verdunsten der nach Stas-Otto's Methode erhaltenen Aetherauszüge der gereinigten alkalisch gemachten Auszüge der Leichentheile zurückblieb. Schwanert vermuthete, dass der fragliche Körper eine beim Faulen der Organe gebildete Base sei und untersuchte daher ziemlich grosse Quantitäten von den Organen einer menschlichen Leiche, die bei etwa 30° C. 16 Tage lang gestanden hatten und vollständig in Fäulniss übergegangen waren. Der Aether des Aetherauszuges muss bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt werden, da bei höherer leicht ein Theil des sehr flüchtigen Körpers in das Destillat übergeht. Die Base bleibt sodann als ein gelbliches, nicht fest werdendes Oel zurück, das widerlich an Propylamin erinnernd riecht, nicht bitter schmeckt, beim Stehen langsam, beim Erwärmen rascher und vollständig verdampft und rothes Lackmuspapier stark bläuet. Die Lösung in verdünnter Salzsäure lässt beim Verdunsten leicht zerfliessliche, weisse, aus kleinen spitzen Nadeln bestehende Krystalldrusen zurück, die leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich sind, auf Zusatz von Natronlauge weisse, eigenthümlich unangenehm riechende Dämpfe entwickeln.

Die salzsaure Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure, die farblose Lösung wird allmählich schmutzig-braungelb, beim Erwärmen grau-braun. Die farblose Lösung der Verbindung in natrium-molybdänhaltiger Schwefelsäure wird beim Erwärmen nach kurzer Zeit prachtvoll blau, allmählich grau. Mit saurem chromsaurem Kali färbt sich die Lösung in Schwefelsäure erst reichlich braun, bald aber grasgrün. In Salpetersäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe.

Die weingeistige Lösung gibt mit Platinchlorid einen schmutzig-gelben Niederschlag, der aus mikroskopischen kleinen sechsseitigen Sternchen besteht und 31,35 % Platin enthält.

Goldchlorid gibt einen blassgelben amorphen, Quecksilberchlorid

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 1332.

einen weissen krystallinischen, jodirtes Kaliumjodid einen hellbraunen, Kaliumquecksilberjodid einen schmutzig-weissen Niederschlag. Die alkoholische Lösung der salzsauren Verbindung wird durch Kaliumcadmiumjodid nicht gefällt, durch Gerbsäure allmählich getrübt und gibt mit Natriumphosphormolybdat einen gelben, zusammenballenden Niederschlag, der Ammoniak blau färbt.

Schwanert's Base verhält sich also gegen Reagentien wie die, welche F. Selmi*) häufiger aus Eingeweiden erhielt. Die Base wirkt wie jene leicht reducirend, färbt aber warme concentrirte Schwefelsäure nicht violett. Der von Schwanert erhaltene Körper gleicht auch in seinem Verhalten gegen Reagentien, seiner nicht krystallinischen Beschaffenheit und dem Fehlen eines bitteren Geschmacks, dem alkaloidartigen Körper, welchen Rörsch und Fassbender**) aus thierischen Organen darstellten, aber Schwanert konnte ihn nicht wie diese auch aus sauren, sondern nur aus alkalisch gemachten Auszügen mit Aether gewinnen.

Rörsch und Fassbender vermuthen, dass der von ihnen erhaltene Körper aus der Leber stammt; Schwanert hält denselben für ein Zersetzungsproduct auch anderer thierischer Organe durch Fäulniss, da er ihm bei öfterer Untersuchung frischer Leichentheile noch nicht vorgekommen ist.

Ueber das Septicin, eine durch Fäulniss entstandene alkaloidische Base, veröffentlicht H. Hager***) einen Brief des Medicinal-Assessor Marquardt in Stettin, aus welchem hervorgeht, dass letzterer die genannte Base schon im Jahre 1865 und 1868 bei der Untersuchung von Leichentheilen, in Händen gehabt hat. Marquardt übergab s. Z. seine Präparate an Sonnenschein und dieser veröffentlichte im Jahre 1869 gemeinschaftlich mit Zuelzer in der «Zeitschrift der Apotheker» von Himmelmann eine vorläufige Mittheilung über das Vorkommen eines Alkaloids in putriden Flüssigkeiten.

Ueber die Entdeckung von Cyankalium neben Blutlaugensalz in gerichtlichen Fällen. Die zur Auffindung des Cyankaliums neben Blutlaugensalz von E. Jacquemin†) angegebenen 3 Reactionen enthalten

*) Diese Zeitschrift 12, 344.

**) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 1064.

***) Chem. Centralblatt 1875 p. 134.

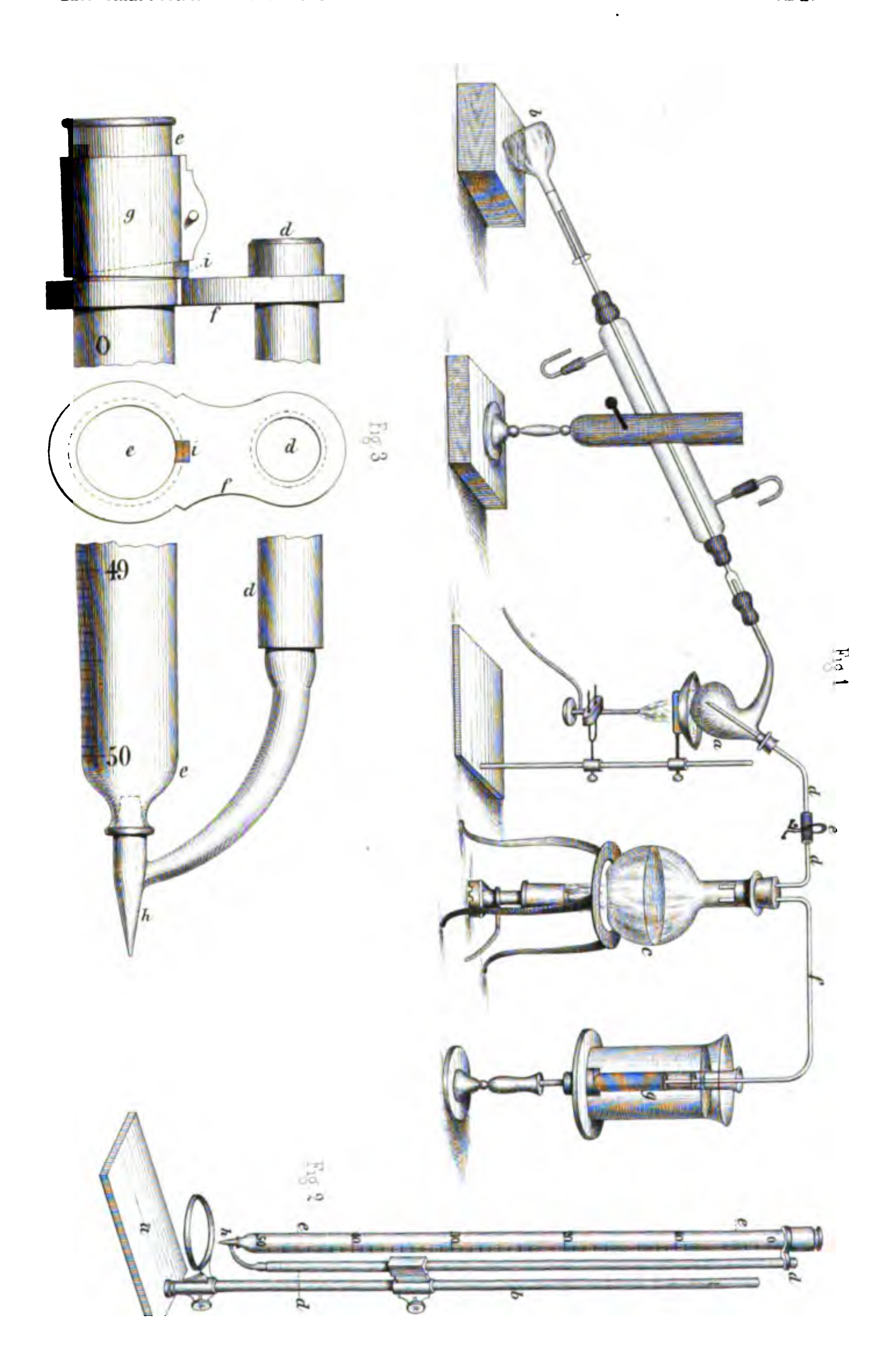
†) Annal. de Chimie et de Physique 4, 135 (1875).

nichts Neues. Die erste gründet sich darauf, dass durch Natriumhyposulfit Cyankalium in Rhodankalium übergeführt wird, welches durch Eisenchlorid nachgewiesen werden kann. Die zweite Reaction rührt von Braun her, die Umwandlung der Pikrinsäure durch Cyankalium in Isopurpursäure, welche sowohl an der Farbe, als wie an ihrer Eigenschaft Wolle granat-braun zu färben erkannt werden kann. Blutlaugensalz liefert bekanntlich bei gleicher Behandlung keine Isopurpursäure, dagegen könnte möglicherweise Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium zu einer Verwechselung Veranlassung geben, da hierdurch die Pikrinsäure zu Pikraminsäure reducirt wird.

Ein drittes Verfahren beruht auf der Zersetzbarkeit des Cyankaliums durch Kohlensäure, wodurch Blutlaugensalz bekanntlich unverändert bleibt. Die frei gewordene Blausäure wird dann wie gewöhnlich erkannt.

Urin nach Phosphorvergiftung. Nach den Untersuchungen von F. Selmi*) entwickelt der frische Urin nach Phosphorvergiftung mit Zink und Schwefelsäure behandelt, keinen Phosphorwasserstoff. Wohl aber findet dieses statt, wenn der Harn nach 24stündigem Stehen einen unangenehmen lauchartigen Geruch angenommen hat. Das entwickelte Gas wird durch Brechweinsteinlösung von H_2S befreit und gibt dann mit Silberlösung einen Niederschlag, welcher mit Zink und Schwefelsäure behandelt, die grüne Wasserstoffflamme erzeugt. Die Verbrennungsproducte mit dem Aspirator gesammelt, geben ohne Weiteres die Reaction mit molybdänsaurem Ammon. Wird der übelriechende Urin destillirt, so besitzt das ammoniakalische Destillat den erwähnten lauchartigen Geruch, gibt aber mit nascirendem Wassertoff keinen Phosphorwasserstoff. — Gallensäure und Milchsäure konnten von Selmi in dem fraglichen Urin nicht aufgefunden werden.

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 7, 1463.


Fig. 1
Fig. 2
Fig. 3
49
50

Ueber Quercitrin und Quercetin.

Von

Julius Löwe.

Das Quercitrin wird zur Gruppe der Glycoside gezählt, da es nach Angabe verschiedener Autoren beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in kürzerer oder längerer Zeit unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die Spaltungsproducte: Zucker und Quercetin zerfallen soll. Ferner liegt die bestimmte Beobachtung vor, dass das Quercitrin bei der trockenen Destillation Quercetin liefert, welch' letzteres man ja längere Zeit für unzersetztes Quercitrin gehalten hat, bis seine Uebereinstimmung mit dem Quercetin zweifellos erwiesen wurde. Nun spricht die Thatsache der Bildung des Quercetins bei der trockenen Destillation eher gegen die Annahme der glycosidischen Natur des Quercitrins, als für dieselbe, denn es wäre in der That nicht recht verständlich, wie das Quercitrin als Product Quercetin hier liefern sollte, während doch der ganze Process der trockenen Destillation allen obigen Bedingungen für dessen Bildung entgegen. Manche Zweifel gegen die glycosidische Natur des Quercitrins lassen auch die gefundenen variablen Mengen von Zucker aufkommen, welche man bei der Spaltung des Quercitrins mit verdünnten Säuren gefunden und deren Procenttheile sich in dem weiten Spielraume von 27 — 44 % bewegen; Emulsin dagegen bewirkt nach Zwenger und Dronke keine Spaltung des Quercitrins. Der vermeintlichen Zuckermenge zu Liebe bei der Spaltung hat man die Formel für das Quercitrin gestaltet und liegt hierin der Grund, weshalb die Zahl der Formeln für das Quercitrin fast ebenso gross ist, als die der Autoren, welche über genannte Verbindung Mittheilungen gebracht haben.

Das Quercitrin ist kein Glycosid und unterscheidet sich von dem Quercetin nur durch n. Molecüle Wasser, denn es lässt sich durch blosses Erhitzen in wässeriger Lösung bei Temperaturen über 100° C. in zugeschmolzenen Glasröhren ohne Gegenwart von Säuren und ohne

dass das untere Ende bis auf den Boden des Glases reicht, während das obere Ende mit einer Nadel in der Weise festgehalten wird, dass der Streifen die Wand des Glases nicht berührt.

Nach Verlauf einer Stunde sind in Folge der Capillarität die zartesten Theile der Farbe in dem Streifen aufgestiegen und je nach der Feinheit des Pulvers erhält man denselben auf eine gewisse Strecke hin mehr oder weniger blau gefärbt. Hat man gleichzeitig mehrere Proben angestellt, so lässt man die Streifen, nachdem sie herausgezogen sind, trocknen und vergleicht sie dann mit einander. Diejenigen, deren Färbung sich am weitesten nach oben erstreckt, entsprechen den feinsten Farben.

Statt des Calico kann man sich auch mit sicherem Erfolge der Cretonne (normännischer Leinenstoff) oder auch des Organdy (Mull) bedienen, aber vorzuziehen ist doch der erstere*).

Ueber die Anwendung der Chemie beim Studium der Codices und Palimpseste hat Hotz-Osterwald eingehende Studien gemacht und die Ergebnisse seiner Forschungen in einem vor der Züricher chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage mitgetheilt. Aus einem Berichte R. Gnehm's über diese Sitzung**) theilen wir das Folgende mit:

Seit Sir Humphrey Davy's analytischen Untersuchungen vernachlässigt die Chemie paläographische Studien. Doch thut Abhülfe noth, da die gelehrten Philologen etc. durch zweckwidrige Reagentien und

*) Man versuchte das Verfahren auch auf das Chromgrün in Pastenform und verschiedene für den Druck verwendete grüne Farben auszudehnen; allein diese besitzen einen geringeren Grad von Vertheilung als die Ultramarine; die damit erhaltenen Resultate können daher nur als annähernde betrachtet werden.

Auffällig war der mit einem Gemenge von pastenförmigem Chromgrün und pastenförmigem Ultramarin von höchst feiner Vertheilung erzielte Erfolg, denn dasselbe zeigte keineswegs die Erscheinungen der Capillarität, sondern lagerte sich binnen zehn Minuten so vollständig ab, dass das überstehende Wasser ganz klar wurde. Der Stoffstreifen nahm keine Farbe an und der Satz bildete zwei Schichten, eine untere grüne und eine obere blaue.

Wiederholt man denselben Versuch mit den Ockerfarben, so seigt sich, dass diese, wenn sie vorher geschlämmt waren, mit dem Ultramarin zusammen in dem Calicostreifen aufsteigen; bei Anwendung von ungeschlämmtem Ocker hingegen wird der Streifen nur blau und am Boden des Gefässes lagert alsdann unten der Ocker und darüber Ultramarin, während bei den Proben mit geschlämmtem Ocker in dem Absatze Gelb und Blau nicht so scharf von einander getrennt sind.

**) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. z. Berlin 7, 1743.

Eine andere Probe dieses aus Wasser umkrystallisirten Quercitrins wurde in einem Kölbchen in Weingeist gelöst und mit einer Lösung von kaustischem Kali in Weingeist in schwachem Ueberschusse versetzt. Es entstand hierdurch ein amorpher rothbrauner Niederschlag, welcher bei luftdichtem Verschlusse des Kölbchens durch 12 Stunden der Ruhe und Klärung überlassen wurde. Der nach Ablauf dieser Zeit klare jedoch stark gelb gefärbte Weingeist konnte leicht von dem festsitzenden Niederschlage abgegossen werden und gab beim Verdünnen mit Wasser und schwachem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, ungeachtet seiner tiefen Färbung, nur eine sehr schwache Ausscheidung von unverändertem krystallinischem Quercitrin. Der in kalihaltigem Weingeist unlösliche amorphe Absatz hingegen wurde in kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und das dunkelgelbe Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure kalt angesäuert. Die mit Säure versetzte Lösung färbte sich zwar heller, blieb jedoch völlig klar und schied erst nach mehreren Tagen tiefgelbe derbe rhombische Krystalle aus. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, in heissem Weingeist gelöst und diese Lösung mit heissem Wasser vermischt.

Auch hier stellte sich erst nach mehreren Tagen eine reiche Ausscheidung tiefgelber, derber rhombischer Tafeln ein, welche gesammelt und neben Schwefelsäure längere Zeit getrocknet wurden. Ihre Zusammensetzung wurde, wie folgt, gefunden:

Genommene Substanz in Grm.	= 0,302	0,297	0,272
Gefunden $€\Theta_2$	= 0,586	0,574	0,528
$€$	= 0,1599	0,1566	0,1440
%	= 52,947	52,730	52,941
Gefunden $H_2\Theta$	= 0,126	0,120	0,114
H_2	= 0,014	0,014	0,0127
%	= 4,636	4,714	4,670.

Mittel.

$€ = 52,873$

$H = 4,673$

Formel $= €_{15}\,H_{16}\,\Theta_9$.

Diese Krystalle besitzen somit gleiche Zusammensetzung mit dem aus Wasser umkrystallisirten und neben Schwefelsäure getrockneten Quercitrin, obschon die Krystallisation in Farbe und Gestalt sich von demselben unterscheidet.

Beide Krystallisationen verloren beim Trocknen bis auf 120° C. constant über 5% Wasser, im Mittel aus 3 Versuchen = 5,475%.

Bei 130—133° C. schmelzen beide Proben ohne ferneren Gewichtsverlust und erstarren beim Erkalten zu einer gelben oder braungelben, dem Gerstenzucker ähnlichen Masse. Der Schmelzpunkt des Quercitrins wird merkwürdiger Weise meist bei 168° C. angegeben (siehe L. Gmelin, 4. Aufl. Bd. 7. 2. Abth. S. 1400), allein letztere Aufzeichnung ist offenbar falsch, da sie Gewichtsverluste ergibt, die zwischen 10—12% schwanken mit theilweiser Zersetzung des Quercitrins, welches sich nach der Schmelzung in Weingeist nicht mehr vollständig auflöst. Die bei 130° C. geschmolzenen Proben ergaben folgende Zusammensetzung:

Genommene Substanz in Grm.	= 0,324	0,311	0,313
Gefunden CO_2	= 0,665	0,638	0,640
C	= 0,1814	0,174	0,175
%	= 55,987	55,949	55,914
Gefunden H_2O	= 0,119	0.118	0,120
H_2	= 0,0133	0,0131	0,0134
%	= 4,100	4,220	4,281.

Mittel.
C = 55,950
H = 4,200.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel = $C_{15}H_{14}O_8$, wie nachstehende Berechnung ergibt:

		In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{15 \cdot 12}$	= 180	55,900	55,950
H_{14}	= 14	4,348	4,200
$O_{8 \cdot 16}$	= 128	39,752	—
	322	100,000.	

Das gewässerte und neben Schwefelsäure getrocknete Quercitrin = $C_{15}H_{16}O_9$ unterscheidet sich von dem bei 130° C. geschmolzenen Quercitrin = $C_{15}H_{14}O_8$ nur durch 1 Mol. Wasser und der Wassergehalt berechnet sich aus dieser Formel zu = 5,295%, welche Zahl mit dem Ergebnisse der Versuche über die Wasserbestimmung = 5,475 befriedigend übereinstimmt. Stein fand nahe beim Schmelzpunkt des Quercitrins dessen Zusammensetzung: C = 55,75 H = 5,19, Zwenger und Dronke hingegen C = 56,03 H = 4,57, Ergebnisse, welche sich meinen Resultaten anschliessen. Der Kohlenstoffgehalt eines Quercitrins weit über 130° C. geschmolzen kann jedoch zwischen 56—58% schwanken.

Zur weiteren Feststellung der Formel des Quercitrins wurde auch das Bleisalz dieser Verbindung in den Kreis der Untersuchung gezogen. Zu diesem Zwecke wurde die weingeistige Lösung des Quercitrins in eine heisse weingeistige Lösung von überschüssigem Bleizucker nach und nach einfiltrirt und die entstandene orangerothe dem Morinblei sehr ähnliche Fällung längere Zeit auf dem heissen Wasserbade erhalten, bis ihre Farbe constant blieb; dann wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit heissem Weingeist gut ausgewaschen, erst auf Fliesspapier, darauf neben Schwefelsäure, zuletzt bei 100° C. längere Zeit getrocknet. Die Resultate der Analyse sind nachstehende:

Genommene Substanz in Grm.	= 0,922	0,717	0,593
Gefunden $ЄΘ_2$	= 0,760	0,593	0,490
Є	= 0,2073	0,1618	0,134
%	= 22,495	22,567	22,636
Gefunden $H_2Θ$	= 0,118	0,096	0,074
H_2	= 0,0131	0,0107	0,0082
%	= 1,421	1,492	1,383.

Mittel.

Є = 22,566

H = 1,432.

Bestimmung des Bleis.

Genommene Substanz in Grm.	= 0,475	0,422	0,454
Gefunden ƤbΘ	= 0,285	0,254	0,273
%	= 60,000	60,190	60,132.

Mittel = 60,107.

Diese gefundene Zusammensetzung entspricht nahe der Formel $= Є_{15} H_{12} Θ_7$ 2 ƤbΘ wie nachstehende Berechnung ergibt:

		In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$Є_{15 \cdot 12}$	= 180	23,972	22,566
H_{12}	= 12	1,598	1,432
$Θ_{7 \cdot 16}$	= 112	14,920	—
2 ƤbΘ	= 446,8	59,510	60,107
	750,8	100,000	

Ausser diesem orangerothen Bleisalze existirt noch eine hellgelbe Bleiverbindung, welche man erhält, wenn man die Lösung des Bleisalzes unter Vermeidung eines Ueberschusses zur Quercitrinlösung tröpfelt. Wegen des leichten Ueberganges beider sind sie in ganz reinem Zustande

schwierig isolirt darzustellen und namentlich findet dieses für die orangerothe Verbindung statt. Die Zusammensetzung der gelben Verbindung entspricht der Formel = $C_{15} H_{12} O_{8}$ PbO, denn es enthielt nach den Versuchen zwischen 31.5 — 32,7 % C 2.300 H und 39,41 % PbO, wie nachstehende Berechnung ergibt.

		In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$C_{15 \cdot 12}$	= 180 . . .	33,003 . . .	31,5—32,7
H	= 14 . . .	2,567 . . .	2.300
$O_{8 \cdot 16}$	= 128 . . .	23.470 . . .	—
PbO	= 223,4 . . .	40.960 . . .	39,5—41,00
	545,4	100,000.	

Nach Bolley's Angaben war der Niederschlag zusammengesetzt aus C = 33.04, — H = 3,11, — PbO = 37 %, welches Resultat mit vorstehendem in gutem Einklange steht. Das Quercitrin ist wie das Morin zweibasisch.

Quercetin.

Aus Wasser umkrystallisirtes und neben Schwefelsäure getrocknetes Quercitrin, welches nach der Analyse auf die Formel = $C_{15} H_{16} O_{9}$ führte, wurde in Wasser suspendirt in 3 zugeschmolzenen Glasröhren im gesättigten Kochsalzbade 8—10 Tage lang bei 110° C. erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit befand sich in den Röhren ein starker Absatz, bei welchem die untere Schichte satter gelb, mit einem leichten Stich in's Grünliche war, während die obere ein mehr lichtgelbes Aussehen hatte, wie unzersetztes Quercitrin. Die über dem ganzen Absatze stehende Lösung war nur ganz schwach gelblich gefärbt. Die Röhren wurden geöffnet, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und letzterer erst mit kaltem Wasser abgewaschen. Das gesammelte wässrige Filtrat hinterliess beim Abdampfen bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade in geringer Menge einen amorphen bitterschmeckenden bräunlichen Rückstand, der von kaltem Wasser jetzt nur noch theilweise aufgenommen wurde. Dieses Filtrat mit dem vierfachen Volumen Weingeist versetzt trübte sich schwach und schied, nur unter dem Mikroskope erkennbare, gelbliche Kugeln ab. Von diesen nach 24 Stunden abfiltrirt gab das weingeistige Filtrat mit einer weingeistigen Kalilösung eine ganz schwache amorphe Fällung, die mit Weingeist abgewaschen, in schwachem schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und neben Schwefelsäure concentrirt wurde. Dieselbe schied dabei theils amorphe, theils krystallinische gelbe Flocken ab, die sich in Gestalt

und Verhalten unter dem Mikroskope wie Quercitrin verhielten. Für die Anwesenheit oder Bildung von Zucker konnte kein Nachweis geliefert werden, denn das ganze Verhalten der Lösung sprach gegen eine solche Annahme. Die Reactionen der alkalischen Kupferlösung geben in solchen Fällen für die Gegenwart des Zuckers gar keinen Beweis ab, wenn es nicht gelingt den Zucker in Substanz abzuscheiden, indem zu viele organische Stoffe die Zersetzung der alkalischen Kupferlösung mit dem Zucker gemein haben.

Der auf dem Filter gesammelte in kaltem Wasser unlösliche Rückstand der Röhren wurde vom Filter in eine Schale abgespritzt und hier mit grösseren Mengen Wassers öfters ausgekocht. Der grössere Theil war in kochendem Wasser unlöslich, der kleinere schied sich krystallinisch beim Erkalten des Filtrates aus und erwies sich nach der Analyse als unverändertes Quercitrin. Der in heissem Wasser unlösliche Rückstand ward nach sorgfältigem Abwaschen in Weingeist verflüssigt und diese Lösung mit heissem Wasser verdünnt, wobei sogleich die krystallinische Ausscheidung des gelösten Stoffes erfolgte. Bei 100° C. getrocknet führte derselbe auf nachstehende Zusammensetzung:

Genommene Substanz in Grm.	= 0,178	. . .	0,160
Gefunden $ЄΘ_2$	= 0,388	. . .	0,348
Є	= 0,1058	. . .	0,095
%	= 59,439	. . .	59,379
Gefunden $H_2Θ$	= 0,063	. . .	0,054
H_2	= 0,0070	. . .	0,0060
%	= 3,933	. . .	3,750.

Mittel.
Є = 59,409
H = 3,841.

Dieser Zusammensetzung entspricht sehr befriedigend die Formel $= Є_{15} H_{12} Θ_7$, wie nachstehende Berechnung ergibt:

		In 100 Theilen:	Gefunden im Mittel:
$Є_{15 \cdot 12}$	= 180 . . .	59,210 . . .	59,409
H_{12}	= 12 . . .	3,947 . . .	3,841
$Θ_{7 \cdot 16}$	= 112 . . .	36,843 . . .	—
	304	100,000.	

Diese Zusammensetzung stimmt sehr gut überein mit der Zusammensetzung des Quercetins nach Rigaud, Hlasiwetz, Zwenger und Dronke, Stein, Schützenberger und Paraf und meinen eigenen

früher veröffentlichten Analysen von dem Quercetin aus Catechu. Die Formel des geschmolzenen Quercitrins = $C_{15}H_{14}O_8$ unterscheidet sich von der des Quercetins = $C_{15}H_{12}O_7$ nur durch 1 Mol. Wasser und das gewässerte Quercitrin geht somit unter Verlust von 2 Mol. Wasser in Quercetin über ohne Bildung von Zucker u. dergl., wie nachstehend ersichtlich:

Neben Schwefelsäure getrocknetes Quercitrin = $C_{15}H_{16}O_9$
Bei 100—120° C. getrocknetes Quercetin = $C_{15}H_{12}O_7$

Differenz = $H_4 O_2 = 2(H_2O)$.

Der Gesammtverlust von Wasser berechnet sich somit auf 10,589 %. Die vorstehend analysirte und identisch mit Quercetin gefundene Substanz zeigt ebenso in weingeistiger Lösung ganz das Verhalten des Quercetins. Gibt man nämlich zu ihr einen Tropfen weingeistiger Bleizuckerlösung, so entsteht sogleich eine orangerothe Fällung, während das Quercitrin unter gleichen Umständen einen eigelben Niederschlag erzeugt. — Mit der hier ausgesprochenen Beziehung zwischen Quercitrin und Quercetin stimmt auch viel ungezwungener die Beobachtung, dass das Quercitrin bei der trockenen Destillation Quercetin liefert, da die Bildung des letzteren unter Austritt von 2 Mol. Wasser aus dem überhitzten Quercitrin manche Analogien hat und die Auffassung zulässig macht, das Quercetin gewissermaassen als Anhydrid des Quercitrins aufzufassen.

Ausser dem Quercitrin gibt es noch andere Verbindungen wie z. B. das Rutin, Robinin u. dgl., welche bei der trockenen Destillation oder beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren Quercetin liefern. Ist jedoch das Quercetin Quercitrin minus 2 Mol. Wasser, so muss auch Rutin und Robinin u. dgl. wegen ihrer Bildung von Quercetin identisch mit dem Quercitrin sein und können aus diesem Grunde ebenso wenig als Glycoside aufgefasst werden. Es wäre möglich, dass beide angeführte Körper im gewässerten Zustande 1 Mol. Wasser mehr enthielten als das hier analysirte gewässerte Quercitrin oder dass überhaupt das Quercitrin mit 1 Mol. Wasser mehr sich verbinden könnte, nach welcher Voraussetzung ihm die Formel = $C_{15}H_{18}O_{10}$ zukäme, aus welcher sich nachstehende Zusammensetzung für das Rutin z. B. berechnete, welche mit den gefundenen Zahlen von Bornträger, Stein, Rochleder und Hlasiwetz, Zwenger und Dronke gut übereinstimmt.

		In 100 Theilen:	Gefunden nach		
			Bornträger.	Stein.	Rochleder u. Hlasiwetz.
$C_{15 \cdot 12}$	= 180	50,279	50,31	50,06	50,15
H_{18}	= 18	5,028	5,55	5,65	5,70
$O_{10 \cdot 16}$	= 160	44,693	44,14	44,29	44,15
	358	100,000	100,00	100,00	100,00

Auch bei dem Bleisalze des Rutins finden sich manche Beziehungen zu dem Bleisalze des Quercitrins.

Ich konnte bis jetzt meine Untersuchungen nicht bis auf jene Körper ausdehnen und führe diese Beziehungen auch nur deshalb an, weil die Bildung von Quercetin bei ihnen solche Schlüsse nahe legt.

Noch sei hier erwähnt, dass das Quercitrin = $C_{15} H_{16} O_9$ sich von dem Morin des Gelbholzes = $C_{15} H_{14} O_9$ nur durch den Mehrgehalt von 2 At. Wasserstoff unterscheidet.

Schliesslich gebe ich zur Uebersicht noch eine Zusammenstellung der Formeln der untersuchten Verbindungen.

Quercitrin = $C_{15} H_{16} O_9$ (Neben Schwefelsäure getrocknet).
« = $C_{15} H_{14} O_8$ (Geschmolzen bei 130° C.).
Quercitrin-Blei = $C_{15} H_{14} O_8 PbO$ (Gelbe Bleiverbindung).
« = $C_{15} H_{12} O_7 2 PbO$ (Orangerothe Bleiverbindung).
Quercetin = $C_{15} H_{12} O_7$.

Frankfurt a. M., März 1875.

Einige Ergänzungen zu den Studien über Bodenabsorption von Dr. Pillitz.

Von

W. Knop.

Dr. Pillitz hat in dieser Zeitschrift **14**, 55 Versuche über Bodenabsorption veröffentlicht. Ich habe im Verlauf der letzten Jahre mit dieser Eigenschaft der Ackererden wiederholt mich beschäftigt. Die Resultate, zu welchen ich gelangte, sind im Wesentlichen folgende:

1) Völlig unfruchtbare Böden haben eine Absorption von 0 bis etwa 5. Eine Absorption von 8 bis 10 ist schon genügend, um einen Boden für bauwürdig zu erklären, die von 15 ist gut, und frucht-

bare Böden, wie z. B. die Lösarten, hatten eine Absorption von 20 bis 25. Die Absorption steigt noch viel höher bei Böden ersten Ranges, solche von 50—100 sind häufig, der Nilschlamm hatte eine Absorption von 135.

Die Zahlen drücken die Menge Stickgas von 0^0 bei 760 Millim. Barometerstand aus, welche das von der Erde absorbirte Ammoniak geben würde, wenn man es durch unterbromigsaures Natron zersetzte.

2) Mit Einschluss der kürzlich noch von Dr. J. Frey in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen (Landw. Versuchsstationen Band XVIII. 1875) zeigten alle bisher hier bezüglich der Absorption gemachten Anstrengungen: dass die Absorption einer Ackererde für dieselbe eine bestimmte Grösse besitzt, welche im Laufe von Jahren sich nicht ändert. Bei der Vergleichung verschiedener Erden steigt die Absorption, wenn bei zunehmendem Gehalt an Sesquioxydsilicaten zugleich die Summe der aufgeschlossenen Silicatbasen wächst. Doch ist bei letzteren die specifische Löslichkeit des Gesteins, durch dessen Verwitterung die Erde entstand, zu berücksichtigen. Ist diese Löslichkeit gross, so steigt die Absorption nicht mehr proportional den Quantitäten der aufgeschlossenen Silicatbasen, d. h. denjenigen Quantitäten der Silicate, welche in sehr verdünnter Salzsäure löslich sind, sie bleibt vielmehr bei Anlegung dieses Maasstabes gegen Erden von geringerer Löslichkeit der Silicatbasen nicht selten ansehnlich zurück.

3) Was die Ausführung der Absorptionsversuche anbetrifft, so sollen kalkarme Erden, wie selbst vieles Schwemmland, der Granit-Gneisverwitterungsboden, das Rothliegende etc. repräsentiren, mit etwas Kreidepulver gemengt werden, um sie bezüglich der Fähigkeit, die Säure des zur Absorption angewandten Ammoniaksalzes binden zu können, den kalkhaltigen Erden gleich zu stellen.

Ich zeigte, dass Gyps, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia ein geringes Absorptionsvermögen besitzen, dass eine Beimengung von 1 Procent dieser Substanzen aber die Absorption der Erden nicht ändert. (S. Bonitirung der Ackererden 1872. S. 37 und Folge.)

4) Bei Temperaturen, die nicht weiter als innerhalb 12 bis 20^0 schwanken, habe ich keinen Einfluss derselben auf die Grösse der Absorption wahrnehmen können. Bei einer Ziegelerde fiel die Bestimmung allerdings einmal um 5 Einheiten grösser aus als ein ander mal, doch kann ich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob diese Abweichung durch Ungleichmässigkeit des Korns der beiden Proben bedingt oder wirklich

durch eine Temperaturdifferenz hervorgerufen war. Bei künstlich erhöhten Temperaturen stellt man Absorptionsversuche nicht an, das Verhalten der kohlensauren alkalischen Erden zu Ammoniaksalzlösungen, die man auf 50—100^0 erhitzt hat, ist bekannt.

5) Ausdrücklich habe ich angegeben, dass man bei der Vergleichung der Absorptionen verschiedener Erden immer dasselbe absolute Quantum Erde, nicht etwa einmal 50 und ein ander mal 100 Gramme Erde anwenden darf. Die Erde wird mit dem doppelten Gewicht einer Salmiaklösung, von welcher jeder Cubikcentimeter gerade auch 1 Cub.-Centim. Stickgas bei der Zersetzung mit der bromirten Natronlauge liefert, in eine Flasche gebracht; diese wird zugekorkt und im Verlauf von 48 Stunden so oft als thunlich geschüttelt. Bei solchem Verfahren kann von einer Verflüchtigung von Ammoniak nicht die Rede sein. Die auf diese Punkte bezüglichen Stellen meiner Mittheilungen (Bonitirung der Ackererden, Anhang III. 1872. Seite 148) lauten folgendermaassen:

«Bei der Prüfung des Verhaltens verschiedener Mengen einer und derselben Erde gegen dieselbe Menge Flüssigkeit, stellten sich Resultate heraus, welche auf den ersten Blick paradox zu sein schienen.

Bei einer Untersuchung über das Verhalten des Kalks, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Kalk genau mit so viel Ammoniak versetzt hatte als erforderlich, um die Salpetersäure gerade zu sättigen, fand Salomon hier vor einigen Jahren, dass die Erde aus 200 CC. einer Lösung dieselben Mengen Kalk absorbirte, mochte man 50 oder 100 Gramme derselben mit derselben Menge Flüssigkeit in Berührung bringen. Ich wiederholte diese Versuche sofort und erhielt dasselbe Resultat, und zwar auch dann noch, wenn ich nur 12,5 Grm. und 25 Grm. mit 200 CC. derselben Flüssigkeit zusammenbrachte.

Dr. Biedermann hat später bei der Absorption des Kalis bei einigen Erden ganz dasselbe Verhalten beobachtet, indessen nicht bei allen. Bei einzelnen Versuchen mit Salmiak erhielt ich dasselbe Resultat auch für die Ammoniakabsorption, aber meistens Abweichungen davon.

Was die Erklärung dieser Erscheinung anbetrifft, so lag es nahe zu vermuthen, dass unter Umständen, weil, wie schon frühere Untersuchungen gelehrt haben, die Absorption steigt, wenn man bei gleichbleibender Concentration die Menge der Flüssigkeit vermehrt, eine vollständige Deckung der geringeren Absorption von 50 Grm. Erde gegen die von 100 Grm. Erde, trotz derselben Menge (200 CC.) Salzlösung eintreten

könne; denn wenn man 50 Grm. Erde mit 200 CC. Lösung übergiesst, so ist die Relation dieselbe, als wenn man 100 Grm. Erde mit 400 CC. derselben Lösung übergossen hätte. Absorbirt nun eine Erde aus dem doppelten Quantum Lösung wie man weiss das Doppelte u. s. w., so ergibt sich, wie sehr wohl 12,5. 25. 50. 100 Gramme Erde alle dieselben Mengen der absorbirbaren Base aus 200 CC. Lösung aufnehmen können.

Kürzlich hat Dr. Laskowsky aus Moskau über dieses Verhalten noch einige Versuche angestellt, die, wie ich nicht zweifle, die Sache erledigen, weil sie zeigen, dass der Erfolg der Verminderung der Erde gegen ein und dieselbe Menge Flüssigkeit in der That derselbe sein kann, wie der der Vermehrung der Salzlösung gegen ein und dieselbe Menge Erde, dass diese Ausgleichung aber keineswegs unter allen Umständen genau stattfindet.

Dr. Laskowsky erhielt Zahlen, welche diesen Veränderungen wohl entsprechen, aber nicht genau proportional sind. Daraus erklären sich nun sowohl die Fälle, wo in unseren früheren Versuchen die Ausgleichung sich zeigte, als die anderen, wo Abweichungen davon hervortraten.

Dr. Laskowsky liess von einer sehr gut absorbirenden Lehmerde vier verschiedene Mengen, welche alle eine proportional gleiche Menge Kreidepulver beigemischt erhielten, und zwar 12,5. 25. 50. 100 Gramme Erde, jede mit 200 CC. der Normalsalmiaklösung vier Tage lang unter häufigem Umschütteln stehen. Nachher ergaben die Absorptionsbestimmungen für

		Feinerde		Absorption
Nro	1	12,5	Grm.	 18
«	2	25	«	 25
«	3	50	«	 50
«	4	100	«	. . . . 74.

Wie hieraus hervorgeht, ist die Absorption der 12,5 Grm. Erde aus 200 CC. Salmiaklösung nicht die Hälfte von der von 25 Grm. Erde, sie ist merklich höher; denn nähme die Hälfte Erde auch gerade die Hälfte Ammoniak auf, so müsste die Absorption von Nr. 1 auch nur 12,5 betragen. Daraus ersieht man aber, dass bei anderen Erden auch recht wohl eine noch höhere Steigerung der Absorption, die hier 6,5 beträgt, eintreten kann, welche eine völlige Ausgleichung herbeiführen und dann das Resultat geben würde, dass 12,5 Grm.

Erde eben so viel absorbiren, als 25 Grm. oder das Doppelte derselben Erde.

Bei Nro. 2 und 3 stellt sich umgekehrt heraus, dass, wie man es eigentlich erwarten sollte, die 50 Grm. Erde genau das Doppelte absorbiren, wie die Hälfte oder 25 Grm. Erde. Nro. 4 zeigt eine Steigerung, aber nicht die zu erwartende = 100, sondern nur 74. Dieser Umstand aber findet darin seine Erklärung, dass bei einer solchen Menge Erde die einzelnen Schichten zu schwer auf einander lasten, und den Zugang der Flüssigkeit zu den unteren Schichten abschneiden. Bei solchen Mengen Erde müsste man viel öfter schütteln, als es geschehen, wollte man diesen Uebelstand beseitigen.

Diese Abweichung, welche bei Anwendung von 100 Grm. Erde und 200 CC. Flüssigkeit sich zeigt, wird schon viel geringer, wenn man 50 Grm. Erde und 100 CC. Lösung, so wie ich es immer gethan habe, anwendet, wegen des absolut geringeren Gewichts von 50 Grm. Erde gegen das von 100 Grm. Die unteren Erdschichten bleiben bei dieser kleineren Menge besser in Berührung mit der Lösung.

Zugleich aber geben diese Versuche auch noch eine Bestätigung der von Dr. Biedermann schon gemachten Angabe, dass auf die Wahl des Verhältnisses von Erde zur Lösung viel ankommt, wenn Absorptionsbestimmungen vergleichbare Resultate geben sollen.

Ein zweites weiteres Resultat, welches bezüglich der Absorption Beachtung verdient, ist die Nachweisung, dass der humussaure Kalk stark Ammoniak aus einer Salmiaklösung absorbirt, während der Humus für sich dieses nicht merklich thut.

Dr. Detmer hat vor Kurzem (s. dessen Inauguraldissertation, Leipzig 1871, S. 17), hierselbst in einer Abhandlung über die natürlichen Humuskörper nachgewiesen, dass der huminsaure Kalk mit Ammoniak ein in Wasser unlösliches Doppelsalz von der Formel $C_{60}H_{46}Ca_3(NH_4)_2O_{27}$ gibt, und dabei darauf hingewiesen, dass huminsaurer Kalk in Folge dieses Verhaltens wohl das Ammoniak absorbiren dürfte. Dass das Kali nicht davon absorbirt wird, hatte Pochwissnew schon gefunden. Es schien daher von Interesse zu sein, direct zu prüfen, ob jene Vermuthung sich thatsächlich bestätige.

Dr. Laskowsky hat aus diesem Grunde Veranlassung genommen, den huminsauren Kalk in dieser Beziehung zu prüfen. Die Huminsäure wurde mittels Natron aus Haiderde ausgezogen und mittels Salzsäure aus

solcher Lösung wiederholt gefällt, endlich wurde durch Fällen mit Chlorcalciumlösung das Kalksalz dargestellt.

100 Grm. dieses Salzes aber absorbirten aus 200 CC. der Normalsalmiaklösung eine 94 CC. Stickgas entsprechende Menge Ammoniak, es hat also der huminsaure Kalk die sehr hohe Absorption = 94.

Demnach muss das huminsaure Ammoniak mit in die Reihe der Ammoniak absorbirenden Körper aufgenommen werden. Diese Thatsache führt noch einmal auf die Frage zurück: Beruht die Absorption nicht einzig und allein auf chemischer Verbindung?

Ueberall beim Kali, bei der Phosphorsäure und bei dem Ammoniak finden wir, dass diese Körper absorbirt werden, wenn eine Substanz zugegen ist, welche eine chemische Verbindung mit einem dieser Körper eingeht. Somit zweifle ich nicht mehr daran, dass die Aufbewahrung dieser Stoffe in der Ackererde auf chemischer Verbindung beruht, allein bei der Einleitung der Absorption stossen wir beim Kali und Ammoniak auf Erscheinungen, die ich aus der chemischen Affinität zu erklären nicht im Stande bin.

Die Phosphorsäureabsorption halte ich, wie ich schon vor einiger Zeit mich ausgesprochen habe, lediglich für Folge rein chemischer Vorgänge. Handelte es sich beim Kali und Ammoniak nur um die Absorption von Aetzkali und Aetzammoniak, so würde man deren Verschwinden aus der Lösung recht gut auch auf chemische Verbindung zurückführen können.

Die Thatsache aber, dass die Erden die stärksten Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure von jenen beiden Basen abspalten, verbunden mit der Erscheinung, dass die Erden aus concentrirten Lösungen mehr von den Basen aufnehmen, als aus verdünnten, und dass sie auch mehr davon aufnehmen, wenn man sie mit grösseren Mengen Lösung desselben Salzgehaltes übergiesst, widerstreitet den Regeln der Chemie. Hätte eine Erde einen bestimmten Säuregrad, so würde dieselbe auch immer dieselbe Menge Base aufnehmen müssen, gleichgültig ob die Lösung einfacher oder doppelter Concentration ist, und ob man 100 oder 200 Cubikcentimeter derselben Lösung mit ihr in Berührung bringt. Ich glaube man muss den Erden ein Dissociationsvermögen zuschreiben, welches die Trennung der Basen von den Säuren bewerkstelligt, worauf dann die chemische Verbindung erfolgt.

Was die Resultate der ersten Versuchsreihe von Dr. Laskowsky anbetrifft, so habe ich in deren Folge nochmals vergleichende Versuche

mit der Normalsalmiaklösung, ferner mit Lösungen von doppelter, dreifacher und vierfacher Concentration angestellt, dabei verschiedene Mengen Erde mit gleichen Quantitäten Lösung behandelt. Dabei hat sich aber gezeigt, dass die ursprünglich eingehaltenen Proportionen als die zweckmässigsten angesehen werden müssen. Nothwendig ist allerdings, dass man bei Anwendung von 50 Grm. Erde und 100 CC. Lösung, oder von 100 Grm. Erde auf 200 CC. Lösung die Mischung sehr oft in Bewegung setzt.»

Wenn ich hier schliesslich die Wahl frei gelassen habe, ob man in Zukunft bei Absorptionsbestimmungen 50 oder 100 Gramme Erde anwenden soll, so liegt dieses in der Anerkennung des Umstandes, dass ein Einzelner nicht berechtigt ist, eine bindende Vorschrift für andere zu geben. Ueber solche Punkte kann nur eine Uebereinkunft entscheiden. Ich habe selbst mehr als 150 verschiedene Erden auf ihre Absorption geprüft, und bei dieser Arbeit hat sich das Verhältniss von 50 Grm. Erde zu 100 CC. Salmiaklösung allerdings als das brauchbarste gezeigt.

Notiz zur Azotometrie.

Von

W. Knop.

Gegenwärtig liegen Erfahrungen genug vor, um behaupten zu können, dass das Ammoniak durch die Lösung der unterbromigsauren Alkalien und alkalischen Erden vollständig zersetzt wird und bei dieser Zersetzung seinen ganzen Stickstoffgehalt frei entweichen lässt.

In bromwasserstoffsauren Flüssigkeiten wird das Ammoniak, wie ich bei einer grösseren Untersuchung über die Eiweisskörper, deren Resultate demnächst zur Veröffentlichung gelangen sollen, gefunden habe, nur in äusserst geringer Menge durch freies Brom zersetzt.

Um von jener Zersetzung analytischen Gebrauch machen zu können, bedarf es nichts weiter als die Anwendung eines Instrumentes, das die entwickelten Stickstoffmengen zu messen gestattet.

Die bekannte U-Rohrvorrichtung habe ich vor langer Zeit schon für diesen besonderen Zweck so in Anwendung gebracht, dass die Stickstoffbestimmungen bis auf Zehntel Procente genau ausfielen. Für den Zweck, den ich verfolgte, die Bestimmung des Ammoniaks in Ackererden,

in den meteorischen Niederschlägen etc., genügte der Apparat und die Methode seines Gebrauchs, wie ich sie angab, vollständig. Später habe ich noch gezeigt, dass auch der Harnstoff mittels derselben Vorrichtung sehr genau quantitativ bestimmt werden kann.

Das Azotometer, das ich anwandte, habe ich seiner Zeit aus einer Hundertbürette und einem Glasrohr von gleicher Länge und Stärke zusammengesetzt. Es hat in neuerer Zeit verschiedene Verbesserungen erfahren.

Stohmann umgab die U-Rohrvorrichtung mit einem Glascylinder, der mit Wasser angefüllt wurde. Die erforderliche Temperaturausgleichung wird auf diesem Wege bequemer und sicherer erreicht, als bei Anwendung frei stehender Röhren. Speciell für Harnstoffbestimmungen hat Hüfner einen Apparat construirt und kürzlich hat Wagner in dieser Zeitschrift (13, 383) noch weitere Abänderungen empfohlen, die gewiss zur Verbesserung des Instrumentes beitragen und mich zu folgenden Bemerkungen veranlassen.

Wagner hat, wie ich, das U-Rohr aus zwei Röhren zusammengesetzt. Sein Apparat ist (Diese Zeitschrift 13, Tafel V) abgebildet, so dass ich auf diese Abbildung verweisen kann. Wir brauchen gegenwärtig aber nicht mehr davor zurückzuschrecken, dem Glasbläser zuzumuthen, diesen Theil des Instrumentes aus einem Stück zu fertigen, denn derselbe löst heut zu Tage noch ganz andere Aufgaben.

Ich glaube, dass sich das Azotometer auf folgende Weise noch mehr verbessern lässt.

Das U-Rohr wird aus einem Stück gebogen und behält unten in der Biegung dieselbe Weite, wie im übrigen Körper. An der Biegung, und zwar rechtwinkelig gegen die Ebene, in welcher die beiden Schenkel des U-Rohres liegen, lässt man einen kurzen, federkieldicken Tubulus anlöthen. Die beiden Schenkel müssen nahe aneinander, b s auf etwa 0,5 Centimeter Entfernung, gerückt sein.

Dieses U-Rohr setzt man in einen Glascylinder von 15 Centimeter Weite, der etwa 2—3 Centimeter über dem Boden seitwärts im Mantel eine Tubulatur von 2 Centimeter Durchmesser im Lichten hat. In diese Tubulatur fügt man mittels Korks ein Glasrohr mit Glashahn ein, und verbindet das Ende des Glasrohrs, welches einige Centimeter ins Innere des Cylinders hineinragt, mit Hülfe eines Kautschukröhrchens mit dem oben beschriebenen Tubulus unten an der Biegung des U-Rohrs.

Oben am Cylinder lässt man den Rand ringsum mit einem Messingring umfassen und an diesen zunächst 2 Klammern anbringen, welche das U-Rohr in verticaler Stellung im Cylinder erhalten. Ausserdem bringt man an diesem Messingring eine Vorrichtung an, mit deren Hülfe das Zersetzungsgefäss in den Cylinder eingesenkt und darin festgehalten und wieder herausgezogen werden kann. Füllt man den Cylinder dann beim Gebrauch mit Wasser, und taucht darauf das Zersetzungsgefäss in dasselbe mit ein, so muss das Gas im Zersetzungsgefäss und in beiden Schenkeln des U-Rohres dieselbe Temperatur annehmen, und es ist leicht, auch die Vorrichtung zu treffen, dass der längere Kautschukschlauch, der das Gas aus dem Zersetzungsgefäss in das U-Rohr leitet, auch in das Wasser des Cylinders eingetaucht werden kann.

Dieses Instrument gestattet, das Wasser aus dem U-Rohr, ungeachtet dieses ganz vom Kühlwasser im Cylinder umgeben ist, mittels des Glashahnrohrs auslassen zu können, was ich für einen wesentlichen Vortheil halte.

Gleichfalls schätzenswerth sind die von Dietrich und Wagner gemachten Beobachtungen über die Absorbirbarkeit des Stickgases durch die bromirte Lauge, weil die Berücksichtigung derselben die Fehler der Methode fast ganz zum Verschwinden bringt.

Im Zersetzungsgefäss habe ich immer so wenig als möglich Luft gelassen und dasselbe zum bei weitem grösseren Theil mit Wasser ausgefüllt. Ich gebe zu, dass bei Herstellung völlig gleicher Temperaturen im Inneren des Zersetzungsgefässes und des U-Rohrs es einerlei ist, ob viel oder wenig Luft im Zersetzungsgefäss bleibt, allein, wenn man die Methode einmal so weit verschärft, wie es nach den jetzt gemachten Erfahrungen möglich ist, so ist das auch in Rechnung zu ziehen, dass die Luft 4 Zehntausendstel von ihrem Volum an Kohlensäure und im Laboratorium noch mehr enthalten kann. Ich mache daher schliesslich auch auf diesen Punkt und auch auf den Umstand aufmerksam, dass bisher überhaupt noch nicht untersucht worden ist, welchen Einfluss die im Wasser gelöste Kohlensäure auf die Genauigkeit der Stickstoffbestimmungen mittels des Azotometers hat. Diese Lücke ist noch auszufüllen.

Ein Beitrag zum Nachweise des Arseniks in gerichtlichen Fällen.

Auszug aus der wissenschaftlichen Beigabe zum Programme der St. Galler Kantonsschule für das Schuljahr 1875—76.

Von

Dr. Jos. Ad. Kaiser,
Prof. der Physik u. Chemie.

Die Methode von Schneider und Fyfe, das Arsen dadurch aus Gemengen auszuscheiden, dass man dasselbe als Chlorarsen abdestillirt, eine Methode, von der Wöhler*) sagt, sie scheine ihm die «einfachste und sicherste» zu sein, ist von mir in mehreren forensischen Fällen angewendet worden. Zu dieser Wahl bestimmten mich nicht nur die eben bezeichneten, sich hauptsächlich auf die Art der Ausführung und die Erzielung eines positiven Resultats beziehenden Vorzüge des Verfahrens, sondern nicht minder die Ueberlegung, der bei demselben benützte Apparat biete mehr als irgend ein anderer die nöthige Garantie, dass man den zu suchenden Stoff nicht selber in's Untersuchungsmaterial hineinbringe, dass also die Erreichung eines negativen Resultates nicht minder denn die eines positiven sichergestellt sei. Diese Ueberzeugung drängte sich mir namentlich bei einem — besonders delikaten — Falle auf, den ich mir deshalb auch am Schlusse vorliegender Abhandlung näher darzustellen erlauben werde.

Wer eine Methode wiederholt anwendet, wird um so mehr bedacht sein, dieselbe weiter auszubilden, je höher er sie schätzt. Und so habe auch ich an der in Frage stehenden einige Aenderungen oder, wie ich hoffe, Verbesserungen vorgenommen. Bevor ich aber dieselben mittheile, halte ich es für angemessen, einen kurzen historischen Ueberblick über die Arbeiten meiner Vorgänger zu liefern.

I. Geschichtliche Einleitung.

Das Verfahren, das Arsen als Chlorarsen auszuscheiden, ist beinahe gleichzeitig von Schneider**) und Fyfe***) entdeckt und beschrieben worden. Schneider**) setzt seinen Apparat folgendermaassen zusammen: Eine tubulirte Retorte mit Welter'schem Sicherheitsrohr wird mit einer doppelt tubulirten Vorlage in Verbindung gesetzt. Von letzterer

*) Wöhler, Mineral-Analyse. Göttingen 1861; pag. 223.

) Wiener akad. Berichte **6, 409 (1851, Apr.) und Pogg. **85**, 433.

***) Journ. pr. Ch. **55**, 103.

führt ein zweischenkliges Rohr in ein abgekühltes Kölbchen, dort in destillirtes Wasser tauchend. Das Verfahren aber wird beschrieben, wie folgt: Die zu untersuchende Substanz wird in groben Stücken in die Retorte gebracht, dazu geschmolzenes Kochsalz und so viel Wasser, dass das Gemenge davon bedeckt wird. Darauf trägt man concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen ein, wobei indess ein Ueberschuss zu vermeiden ist, und erwärmt die Retorte sehr langsam. Die Prüfung, ob die Operation beendigt ist, erfolgt in der Art, dass man auf einige eben überdestillirte Tropfen Schwefelwasserstoff einwirken lässt. Wenn indess die organische Materie vollständig zerstört ist, so zeigt der Rückstand im Marsh'schen Apparat kein Arsen mehr. — Zur quantitativen Bestimmung wird das Destillat vorsichtig mit chlorsaurem Kali oxydirt und die gebildete Arsensäure als arsensaure Ammoniak-Magnesia gefällt. — Ein Zusatz von Wasser zur ursprünglichen Substanz ist nothwendig, um die Bildung von schwefliger Säure und Aufstossen zu verhindern. Die Anwesenheit von viel Salpetersäure verhindert die Bildung von Chlorarsen. Das Arsen muss bei diesem Verfahren im oxydirten Zustande vorhanden sein.

Fyfe*) kocht zuerst allein mit Schwefelsäure und setzt erst dann Chlornatrium zu. Nach ihm wird Schwefelarsen dabei nicht angegriffen; das Destillat zeigt in diesem Falle keine Reaction auf Arsen.

Kerkhoff**) kann selbst bei geringem Wasserzusatz, überschüssigem Kochsalz und Schwefelsäure und zwei- bis dreistündigem Kochen nicht alles Arsen in's Destillat bringen (höchstens $^4/_5$), während Schneider 0,246 Grm. arsenige Säure in $^3/_4$ Stunden bei Gegenwart von 80 Grm. Muskelfleisch, Leber und Milz, 2,46 Grm. Kochsalz, einem gleichen Volum Wasser und der nöthigen Schwefelsäure ganz überdestillirt zu haben behauptet.

Lintner***) erhält bei der Destillation von 0,025 Grm. arsenige Säure mit drei Unzen Blut 0,014 Grm. Schwefelarsen und kann im Destillat auch Arsen nachweisen, wenn dasselbe statt als Oxyd als Schwefelverbindung in die Retorte gebracht worden.

Sedlaczek†) empfiehlt zweistündiges Kochen und Prüfung des Rückstandes in dem Apparat von Marsh.

---

*) Journ. pr. Chem. 55, 103.
**) Journ. pr. Ch. 56, 395.
***) N. Repert. Pharm. 1, 311.
†) Oesterr. Zeitschrift Pharm. 1853, 61.

Penny und Wallace*) geben einer hinreichenden Menge von möglichst concentrirter Salzsäure den Vorzug vor einem Gemenge von Kochsalz und Schwefelsäure. Auch Schwefelarsen werde in Chlorarsen übergeführt, letzteres aber durch die secundäre Wirkung des Schwefelwasserstoffs theilweise wiedergebildet, so dass dann das Destillat mit Schwefelarsen verunreinigt sei.

Malaguti und Sarzeau**) erhitzen das getrocknete Gewebe mit einem gleichen Gewicht reinen Königswassers (1 Salpetersäure auf 3 Salzsäure), destilliren das Chlorarsen ab und bestimmen das Arsen nach vorgängiger, sehr umständlicher Behandlung im Marsh'schen Apparat. Im Rückstande konnten sie mit Schwefelwasserstoff nie Arsen nachweisen, läugnen indess einen erlittenen Verlust nicht. Derselbe sei aber bei andern Methoden grösser, was sie durch Beispiele zu beweisen suchen.

H. Rose***) adoptirt im Allgemeinen das Schneider'sche Verfahren. Den Apparat ändert er indess dahin ab, dass er für das destillirte Wasser zur Absorption des Salzsäure-Gases einen Kugelapparat †) benützt. Er legt Gewicht darauf, dass auf 1 Aequivalent Chlornatrium *nur* 1 Aequivalent Schwefelsäure zur Verwendung komme, weil dadurch die Bildung von schwefliger Säure verhindert werden könne. Wenn *das* Destillat mit Schwefelwasserstoff keine Reaction mehr gibt, so setzt er frische Mengen Chlornatrium und Schwefelsäure und überdies etwas schweflige Säure zu und digerirt bei gelindester Wärme einige Zeit. Dabei wird vorhandene Arsensäure zu arseniger Säure reducirt. Nachdem nun noch Eisenchlorid zugesetzt worden, um die überschüssige schweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydiren, wird zum zweiten Mal destillirt. — Nach Rose verflüchtigt sich arsenige Säure, wenn nur Salzsäure zugegen, vollständig als Chlorarsen, bei Gegenwart eines Ueberschusses von Schwefelsäure dagegen nur theilweise, weil letztere das Chlorarsen zerlege. Arsensäure wird von Salzsäure in wässriger Lösung gar nicht angegriffen. Organische Materien dagegen können die Verflüchtigung ermöglichen, wohl vollständig, wenn die Salzsäure oder das Kochsalz und die Schwefelsäure von Zeit zu Zeit erneuert würden. Schwefelarsen wird von concentrirter Salzsäure etwas, aber nicht vollständig zerlegt. Wässrige

*) Journ. pr. Ch. 58, 498.
**) Journ. pr. Ch. 60, 107.
***) Pogg. 105, 564.
†) Rose, H, Traité de chim. analyt., I. Paris 1859; pag. 406.

Salzsäure wirkt minder rasch als Kochsalz mit Schwefelsäure. Endlich wird das Verfahren von Malaguti und Sarzeau, weil dabei Arsensäure sich bilden müsse, als minder genau denn das Schneider'sche bezeichnet.

Ludwig*) behauptet, dass bei wiederholter Destillation mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. das Destillat alles oder fast alles Arsen enthalte.

Zenger**) benützt concentrirte Salzsäure.

Otto in seiner «Anleitung zur Ausmittelung der Gifte»***) erwähnt zwar das Verfahren von Schneider und Fyfe nicht, macht aber anlässlich der Mittheilung desjenigen von Danger und Flandin, nach welchem die organische Substanz mit concentrirter Schwefelsäure verkohlt wird, darauf aufmerksam, dass bei dieser Behandlung alles Arsen als Chlorarsen weggehen könne, weil es in den zu untersuchenden Substanzen nie an Kochsalz, überhaupt Chloriden fehle.

Anderseits bezweifelt Dragendorff in seiner «gerichtlich-chemischen Ermittelung von Giften»†) ob bei dem Verfahren von Schneider und Fyfe selbt bei ziemlich lange fortgesetzter Destillation, die Verflüchtigung des Arseniks eine vollständige sei. Ferner erhebt er das Bedenken, dass die nicht unbeträchtlichen Mengen von saurem schwefelsaurem Natron der Abscheidung anderer metallischer Gifte aus dem Destillations-Rückstande nicht günstig sein werden.

In dem Werke von Ambroise Tardieu, «die Vergiftungen in gerichtsärztlicher und klinischer Beziehung», dessen forensisch-chemischer Theil von Z. Roussin bearbeitet ist, wird über das Verfahren von Schneider und Fyfe bemerkt,††) dass, wenn das Untersuchungsobject viel fette Stoffe enthalte, die Destillation durch stossweises Aufwallen sehr erschwert sei und Destillat durch das Fett verunreinigt werde. Letzteres müsste weiterhin zerstört werden, indem man dasselbe mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandle. Sobald dann alles freie Chlor ausgetrieben sei, könne man die Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat bringen.

Der deutsche Bearbeiter des chemischen Theiles von Tardieu-Roussins Werk, Ludwig, erinnert im Anschluss an Obiges daran, dass

*) Arch. Pharm. [2] 97, 24.

**) Diese Zeitschr. 1, 394 aus Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, p. 38.

***) Dritte Aufl., Braunschweig, Vieweg, 1867, p. 56.

†) Petersburg, Schmitzdorff, 1868. p. 32.

††) Deutsche Ausgabe von Theile und Ludwig, Erlangen, Enke, 1868 p. 194.

Liebig die Methode von Schneider und Fyfe 1857 anlässlich der Feststellung einer grossartigen Brodvergiftung in Hongkong in Japan dahin verbessert habe, dass er statt des Kochsalzes und der Schwefelsäure concentrirte Salzsäure verwendete (vgl. übrigens oben pag. 252 die Angabe betreffend Penny und Wallace). Von dieser Liebig'schen Abänderung der Schneider'schen Methode habe er, Ludwig, in mehreren gerichtlichen Fällen mit günstigem Erfolge Gebrauch gemacht. Er setze, wie er schon früher mitgetheilt (vgl. oben pag. 253) zu dem Untersuchungsmateriale ein demselben wenigstens gleiches Gewicht Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht und destillire bis nahezu zur Trockne. «In diesem ersten Destillate findet man oft nur wenig Arsen, weil durch das Wasser der organischen Substanzen die zugesetzte Salzsäure verdünnt und hierdurch weniger fähig geworden ist, das Chlorarsen mit sich herüber zu nehmen. Auf den Rückstand giesst man nun etwa die Hälfte oder höchstens die gleiche Menge der zuerst angewendeten Salzsäure und destillirt abermals bis fast zur Trockne. In dem zweiten Destillate ist das Arsen gänzlich oder fast ganz enthalten. Auf alle Fälle behandelt man nun, um andere Metalle aufzusuchen, den Retorten-Rückstand mit Salzsäure und chlorsaurem Kali und nimmt bei Behandlung des Niederschlages, welchen Schwefelwasserstoffgas in den sauren Auszügen bewirkt, auf etwa noch vorhandene Arsenikspuren in denselben Rücksicht. Namentlich in dem Falle, dass Arsensäure in den zu untersuchenden Materien vorhanden wäre, wird diese in den Destillations-Rückständen aufgesucht werden müssen. — Ist Arsenik vorhanden, so beobachtet man bei der Destillation fauliger Stoffe mit Salzsäure im Halse der Retorte einen gelben Anflug von Schwefelarsen, gebildet durch Zersetzung eines Theiles des verflüchtigten Chlorarsens durch das aus den fauligen Substanzen gleichzeitig entwickelte Schwefelwasserstoffgas. Das in den verdächtigen Massen etwa vorhandene Schwefelarsen geht natürlich ebenfalls erst bei Behandlung der Destillations-Rückstände mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Lösung über. Wir wollen endlich den Zusätzen Ludwigs namentlich auch die Bemerkung entnehmen, dass ätherisch-ölige und talgartig-krystallinische Stoffe, die mit überdestillirt sein können, durch Filtration entfernt werden müssten. Uebrigens enthalte auch das aus einer derartigen Lösung gefällte Dreifach-Schwefelarsen noch Fettsubstanz, könne aber davon durch erwärmten Weingeist befreit werden. Organische Theile aber, die bei der Destillation durch Spritzen und Stossen des Retorteninhaltes mitübergerissen und bei der

Fällung des Schwefelarsens mitgefällt würden, könnten dann nur durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und salpetersaurem Natron beseitigt werden.

Sonnenschein in seinem «Handbuch der gerichtlichen Chemie»*) hebt als Mängel der «sonst sehr guten Methode» von Schneider und Fyfe hervor, dass, wenn Schwefelsäure im Verhältniss vorwalte, schwefelige Säure entstehe, welche, in den Marsh'schen Apparat gebracht, bewirke, dass statt metallischen Arseniks Schwefelarsenik sich absetze, ferner dass bei Anwendung von Salzsäure — statt Kochsalz und Schwefelsäure — nicht alles, manchmal sogar gar kein Arsenik übergehe, besonders wenn die Menge desselben eine sehr geringe sei. Um allen diesen Einwürfen zu begegnen, schlägt Sonnenschein eine Modifikation des Verfahrens von Schneider und Fyfe vor, die sich im Wesentlichen dadurch charakterisirt, dass die Entwicklung der Salzsäure aus geschmolzenem Kochsalz und Schwefelsäure und deren Einwirkung auf das Untersuchungmaterial örtlich getrennt werden. Nachdem das letztere mit einer entsprechenden Menge Salzsäure-Gas imprägnirt und damit erwärmt worden, wird chlorsaures Kali beigegeben, um auch die Reste von Arsenik zu gewinnen, resp. das Arsenik auch dann nachzuweisen, wenn es als Arsensäure oder als Schwefelarsen in der Masse enthalten sein sollte.

In einer Correspondenz aus Florenz von H. Schiff an die «deutsche chemische Gesellschaft» in Berlin**) wird berichtet, dass Selmi zur Auffindung kleiner Mengen von Arsen die Abscheidung des Chlorarsens mit dem Verfahren von Marsh in einem einzigen Apparat vereinige, worüber Näheres in den — mir nicht zugänglichen — Akten der Akademie zu Bologna mitgetheilt werde.

II. Beschreibung des Verfahrens von Schneider und Fyfe nach der von mir vorgeschlagenen Modification.

Der hiezu benutzte Apparat besteht aus drei Hauptheilen, einer grösseren Kochflasche als Entwickelungsgefäss, einer kleineren als Vorlage und einem Kugel-Apparat als zweitem und hauptsächlichem Condensator. Auf die grössere Flasche wird vermittelst eines Kautschukstopfens ein knieförmiges, einen Winkel von beiläufig 30° einschliessendes Glasrohr aufgesetzt. Die kleinere Kochflasche dagegen trägt in der einen Oeff-

*) Berlin, Hirschwald, 1869, p. 138.

**) Deren Berichte, 5, 289.

nung eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens ein knieförmiges Glasrohr mit einem Winkel von beiläufig 150° (Supplement zu 30°), welches bis in die Mitte des Bauches führt und — um das Abtropfen zu erleichtern — unten abgeschrägt ist. Der Kugelapparat stimmt genau mit dem von Varrentrapp und Will für die Stickstoffbestimmung angegebenen überein, nur hat er eine zwei- bis viermal grössere Kapacität. Auch ist dessen Zuleitungsrohr im äusseren Drittel so gebogen, dass die Mündung senkrecht in die zweite Oeffnung des Kautschukstopfens der Vorlage eingesetzt werden kann. Die Verbindung zwischen dem Ableitungsrohre des Entwicklungsgefässes und dem Zuleitungsrohre der Vorlage wird mittelst eines guten dickwandigen Kautschukschlauches in der Art hergestellt, dass ein sanftes Schütteln des Entwicklungsgefässes unbeschadet der Standfestigkeit des übrigen Apparates möglich ist. Der Boden des Entwicklungsgefässes ist blos durch ein Drahtsieb von der unmittelbaren Einwirkung der Flamme eines einfachen Bunsen'schen Gasbrenners geschützt. Es gewährt dies gegenüber einem Sandbade den Vortheil, dass man die Wärmezufuhr mit grösserer Sicherheit beherrscht. Die Vorlage wird von einer federnden Klammer, welche mit Hülfe einer Doppelmuffe an der gleichen Säule befestigt wird, an der auch der Ring für das Entwicklungsgefäss angeschraubt ist, getragen, und der Kugelapparat erhält den nöthigen Stützpunkt in einem daruntergeschobenen kleinen Tischgestell. Da es zwecklos ist, die Vorlage besonders kühl zu halten, so darf man um so mehr die Längen-Dimensionen der verbindenden Glasröhren so wählen, dass das Entwicklungsgefäss und die Vorlage ziemlich nahe zusammen zu stehen kommen, als bei unserem Verfahren nie eine grosse Heizflamme zur Anwendung gelangt.

Die Beschickung des Apparates wird in der Art ausgeführt, dass zuerst das Untersuchungsmaterial in das Entwicklungsgefäss gebracht wird, wobei eine weitergehende Zerkleinerung als zum Hineinbringen unbedingt nöthig, überflüssig ist. Darauf setzt man, nachdem das Entwicklungsgefäss zuvor in kaltes Wasser gestellt worden, allmälig reine Schwefelsäure zu. Die Quantität und der Concentrationsgrad der zu verwendenden Säure richtet sich nach der Beschaffenheit des Untersuchungsobjectes. Man trachte darnach, dass das schliesslich resultirende Gemenge auf einen Gewichtstheil Wasser gegen drei Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure enthält und dabei doch flüssig genug ist, um ohne Bedenken erwärmt werden zu dürfen. Man thut deshalb gut, sich neben der concentrirten auch solche Schwefel-

säure vorräthig zu halten, die mit $^1/_6$ ihres Gewichtes Wassers verdünnt worden ist (wie man sie gewöhnlich bei der Darstellung des Salzsäuregases benützt). Man wird dann je nach dem Wassergehalt und der physikalischen Beschaffenheit (Dichtigkeit, Porosität) des Untersuchungsobjectes entweder Säure von der einen oder aber von der anderen Stärke, oder auch von beiden zugleich verwenden. Nachdem die Schwefelsäure zugesetzt worden, lässt man das Ganze noch wenigstens 12 Stunden stehen. Es gewährt dies den nicht unwesentlichen Vortheil, dass dadurch der Schwefelsäure Gelegenheit geboten wird, schon vor der Destillation eine mächtig zerstörende Wirkung auf die vorhandene organisirte Substanz auszuüben. Es werden bei dieser Behandlung animalische Organe gänzlich zergehen, so dass das Geschäft der mechanischen Zerkleinerung derselben unter allen Umständen bedeutend, nicht selten sogar, wie z. B. bei einem Magen, auf Null reducirt wird. Das hat aber nicht allein den Vortheil, dass hierdurch dem Experten eine oft höchst ekelhafte Operation ganz oder theilweise erspart wird, sondern dass auch die Sicherheit des Verfahrens steigt. Denn man wird zugeben müssen, dass die Reinlichkeit in der Ausführung und folglich auch die Sicherheit in dem Erfolg bei allen chemischen Untersuchungen Schritt hält mit der Vereinfachung der nöthigen Operationen. — Erst zuletzt wird das Chlornatrium hinzugefügt. Wendet man dasselbe in der Form, wie man es durch Schmelzen erhält, und in blos zerstückeltem, nicht pulverisirtem Zustande an, und ist der bisherige Inhalt des Entwicklungsgefässes, wie es nach der vorhin gegebenen Vorschrift nicht anders sein kann, bis wenigstens auf die Zimmertemperatur erkaltet, so kann man sicher sein, dass auf Zusatz des neuen Gemengtheiles keine Spur von Gasentwicklung eintritt. Man nimmt so viel Kochsalz, dass der Boden des Entwicklungsgefässes ganz davon bedeckt ist. Stücke, deren grösste Dimension ein Centimeter beträgt, scheinen mir die angemessensten zu sein. — In die Vorlage wird ein 0,1 — 0,2 Grm. wiegender Krystall von chlorsaurem Kali gebracht und endlich der Kugelapparat mit einer doppelt so grossen Anzahl Kubik-Centimeter destillirten Wassers beschickt, als man Gramme Kochsalz in's Entwicklungsgefäss gebracht hat.

Ist der ganze Apparat beschickt und zusammengefügt, so kann man zur Erwärmung des Entwicklungsgefässes schreiten. Es darf dies nur auf sehr kleiner Flamme geschehen, damit keine stürmische Gasentwicklung stattfinde. Durch Verkleinerung oder gänzliche Entfernung der Heizflamme, namentlich aber durch Rütteln des Entwicklungs-

gefässes lässt sich das Uebersteigen in den meisten Fällen leicht verhindern. Uebrigens ist der Versuch der Hauptsache nach doch nicht als missglückt zu betrachten, wenn auch — was aber einem aufmerksamen Experimentator selten genug begegnen wird — ein geringes Uebersteigen in die Vorlage stattgefunden haben sollte. Das Erwärmen wird nicht lange über den Zeitpunkt hinaus fortgesetzt, wo kein Chlornatrium mehr in dem Entwicklungsgefäss beobachtet wird, weil sonst eine massenhafte Bildung von schwefliger Säure eintreten würde. Es verräth sich dies durch das immer stärker werdende Auftreten eines weissen Rauches, durch die Entfärbung des vorher durch die Einwirkung der Salzsäure auf das chlorsaure Kali in der Vorlage grün gewordenen Inhaltes des Kugelapparates, zuletzt sogar durch den an der Spitze des letzteren deutlich wahrzunehmenden charakteristischen Geruch der schwefligen Säure selber. Vom Chlorarsen wird bei richtiger Beschickung des Entwicklungsgefässes nur ein kleiner Bruchtheil in der Vorlage zurückgehalten. Weitaus der grössere Theil gelangt bis in den Kugelapparat. Hier und in der Vorlage findet aber in Folge der oxydirenden Wirkung des Chlors eine Ueberführung des Chlorarsens in Arsensäure statt. Wenn nicht zu wenig Schwefelsäure zugesetzt worden, wird neben dem Chlorarsen fast nur Salzsäuregas aus dem Entwicklungsgefäss austreten. Der Inhalt des Kuppelapparates erwärmt sich in Folge der chemischen Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf das Wasser — das ist die Bildung der eigentlichen Salzsäure nach Thomsen — erheblich, und in der Vorlage wird während der ganzen Destillation das Fallen auch nicht eines Tropfens beobachtet. Dagegen wird die Quantität des in der Vorlage sich ansammelnden Destillates um so bedeutender ausfallen, je mehr Wasser im Vergleich zur Schwefelsäure in dem Entwicklungsgefässe enthalten ist.

Nach beendigter Destillation kann man, wenn dieselbe unter normalen Verhältnissen stattgefunden und die Vorlage folglich so zu sagen leer geblieben ist, sofort zur Untersuchung des Inhaltes des Kugelapparates schreiten. Anderen Falls, wenn in der Vorlage sich so viel Destillat vorfinden sollte, dass der Boden derselben wenigstens einige Millimeter hoch damit bedeckt erscheint, so wird die Verbindung zwischen Entwicklungsgefäss und Vorlage in der Art gelöst, dass man den verbindenden Kautschukschlauch an dem Zuleitungsrohr der Vorlage stecken lässt. Nachdem derselbe vermittelst eines Quetschhahnes verschlossen worden, erwärmt man die Vorlage so lange auf äusserst kleiner Flamme und ohne

dass diese den Boden jener berühren würde, bis das Stück chlorsaures Kali zergangen und auch die grünliche Färbung verschwunden sein wird. Auch kann man in die Vorlage, wenn nöthig, noch mehr chlorsaures Kali bringen, was, wenn dasselbe in schmalen, länglichen Stücken, nach vorheriger Entfernung des Kautschukschlauches, mit Hülfe einer Pincette in das Zuleitungsrohr eingeschoben wird, wiederum, ohne den Apparat weiter auseinander nehmen zu müssen, auszuführen leicht möglich ist. Nun wird man die Vorlage, nachdem man zuvor den Kautschukschlauch mit dem Quetschhahn über die Einmündung des Zuleitungsrohres gestülpt hat, zuerst wieder nur ganz gelinde, später aber bis zum Sieden erhitzen, so dass die vom Chlor herrührende Färbung völlig verschwinden, schon vorher aber die Umwandlung allfällig noch vorhandenen Chlorarsens in Arsensäure sich vervollständigen wird. Ist die so erhaltene arsensäurehaltige Flüssigkeit, was unter solchen Verhältnissen sehr häufig der Fall ist, durch darauf schwimmende fettartige Stoffe verunreinigt, welche mit grösster Hartnäckigkeit dem Angriffe des Chlors widerstehen, so entfernt man dieselben am einfachsten durch Filtriren.

Uebrigens sind die soeben dargelegten Verhältnisse, wie wiederholt angedeutet, durchaus nicht die normalen. Hat man mit dem Zusatze von Schwefelsäure nicht gegeizt, so wird man von all' diesen Weitläufigkeiten verschont bleiben und nur noch — was natürlich in allen Fällen zu geschehen hat — nöthig haben, den in eine Kochflasche übergeführten Inhalt des Kugelapparates durch Kochen vom Chlor zu befreien. Eine Verflüchtigung von Chlorarsen ist dabei nicht zu befürchten. Nach Schacht*) wird erst bei 113 — 113,5^0 ein arsenhaltiges Destillat erhalten, wenn eine salzsaure Lösung von arseniger Säure mit chlorsaurem Kali erwärmt wird. Und H. Rose findet, dass nur in dem Falle sich Spuren von Arsenik verflüchtigen können, wo das chlorsaure Kali nach und nach zugesetzt werde, insofern dabei die Destillation beginne, bevor die Ueberführung des Chlorarsens in Arsensäure vollendet sei. Endlich beweisen die auf Veranlassung von Fresenius durch A. Souchay**) ausgeführten Versuche, dass, wenn eine Lösung von Arsensäure in Salzsäure von 1,12 spec. Gew. destillirt wird, das Destillat, selbst wenn schon mehr als die Hälfte übergegangen ist, wenig mehr als 0,1 % des vorhandenen Arseniks enthält.

---

*) Arch. Pharm. [2] 76, p. 139.
**) Diese Zeitschr. 1, 447.

Man wird sich nun, falls man in dieser Richtung nicht schon von vorneherein einen Anhaltspunkt besitzt, in erster Linie Kenntniss davon verschaffen müssen, ob man es überhaupt mit Arsenik und wenn ja, mit wie viel etwa zu thun habe. Zu diesem Zwecke wird man einen kleinen Theil des zuvor abgewogenen Inhaltes des Kugelapparates in den Apparat von Marsh bringen und demselben bei nur schwach oder gar nicht eintretender Reaction noch mehr, unter Umständen den ganzen Rest, endlich auch den Inhalt des Kugelapparats nachgiessen. Bei stärkerer Reaction wird man dagegen passend mit einem andern Theile des Destillates eine andere empfindliche Reaction auf Arsenik anstellen. Als solche empfiehlt sich diejenige mit Schwefelwasserstoff, wobei man aber in gebührender Berücksichtigung der Thatsache, dass das Arsenik nunmehr als Arsensäure in der Flüssigkeit enthalten ist, letztere unmittelbar vor dem Einleiten des Gases bis zum Kochen erhitzen wird. Unserem Verfahren sich noch unmittelbarer anschmiegend, als die Reaction mit Schwefelwasserstoff, ist der von Bettendorff*) vorgeschlagene Nachweis des Arseniks. Derselbe besteht darin, dass zu der Lösung der arsenigen Säure oder Arsensäure in rauchender Salzsäure Zinnchlorür, das ebenfalls in rauchender Salzsäure gelöst ist, gesetzt wird. Es entsteht ein brauner, voluminöser Niederschlag von zinnhaltigem Arsen. Die Concentration der Salzsäure ist dabei von entscheidender Bedeutung. Die Salzsäure muss wenigstens ein specifisches Gewicht von 1,123 haben, wenn die Fällung eine vollständige sein soll. Man wird also die Quantität des Wassers im Kugelapparat und des Kochsalzes im Entwicklungsgefäss entsprechend bemessen müssen. Nach Oster**) kann statt Chlorzinn auch «geglättetes ächtes Stanniol in Streifchen» verwendet werden. Sollte endlich bei der ersten Probe im Marsh'schen Apparat eine sehr starke Reaction erhalten worden sein, so kann man das Arsenik durch Fällung der Arsensäure nach dem Verfahren von Levol als arsensaure Ammon-Magnesia quantitativ bestimmen.

Ich bin dabei stets so verfahren, dass ich die Flüssigkeit in einem in ein Wasserbad eingesenkten Becherglase vollständig eindampfte. Es verflüchtigt sich sämmtliche Salzsäure, und es bleibt blos ein Gemisch von Arsensäure mit in der Regel sehr wenig, bei zu lange fortgesetzter Destillation dagegen entsprechend mehr Schwefelsäure — herrührend von der Oxydation der gebildeten schwefligen Säure — zurück. Hierzu setzt

*) Diese Zeitschr. **9**, 105, aus Zeitschr. Chem. [N. F.] **5**, 492.

) Diese Zeitschr. **11, 463, aus Pharm. Centralh. **18**, 233.

man verdünntes Ammoniak (1 Theil Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 3 Theile Wassser), worauf eine klare, farblose Lösung erhalten werden soll, aus welcher man endlich mit der bekannten Magnesia-Mixtur (nach Fresenius 1 Theil krystallisirte schwefelsaure Magnesia, 1 Theil Chlorammonium, 8 Theile Wasser und 4 Theile Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew.) die Arsensäure fällt. Nachdem dann das Becherglas über Nacht, mit einer gut schliessenden Kappe aus Kautschuk oder dickem Pergamentpapier bedeckt, gestanden hat, wird dessen Inhalt auf ein gewogenes Filter gebracht und das Filtrat direkt in einen graduirten Glascylinder laufen gelassen. Man wird darin, nachdem sämmtliche Mutterlauge durchfiltrirt, das Niveau ablesen und darauf mit möglichst wenig verdünntem Ammoniak den Niederschlag so lange auswaschen, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit, in eine mit Salpetersäure versetzte, auch nach Zusatz der Probe noch sauer befundene Lösung von Silbernitrat gebracht, keine Trübung mehr bewirkt. Endlich wird der Niederschlag in einem Luftstrom von 105° Temperatur, wozu man mit grossem Vortheil einen Apparat benützen kann, dessen Beschreibung ich zugleich mit derjenigen eines andern erprobten Laboratoriums-Apparates bald in dieser Zeitschrift zu veröffentlichen gedenke, völlig getrocknet und zu dem Gewichte desselben auf je 16 Kubik-Centimeter erstes und doppelt so viel zweites Filtrat ein Milligramm addirt. Ich ziehe das Verfahren, zunächst die Salzsäure vollständig durch Verdampfen zu beseitigen, dem freilich kürzeren, wo die stark saure Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und dann sofort zur Fällung der Arsensäure mit Magnesiamixtur geschritten wird, entschieden vor. Denn in diesem Falle ist, wie ich mich durch einen Parallelversuch überzeugte, wegen des ungeheuren Ueberschusses von Chlorammonium, die Fällung eine weniger vollständige. Dabei verkenne ich zwar keineswegs, dass auch das Verfahren der gänzlichen Verdampfung der Salzsäure nicht ganz fehlerfrei sein mag, indem ein geringer, durch Verflüchtigung bewirkter Verlust an Arsenik nicht ausser dem Bereiche der Möglichkeit liegt. Allerdings sind die oben berührten Versuche von Souchay hier nicht ganz maassgebend, indem bei denselben die Flüssigkeit in einer Retorte fortwährend im Sieden erhalten wurde und der Siedepunkt der Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,1 bekanntlich bei 110° liegt, während beim Verdampfen in einem in ein Wasserbad eingesenkten Becherglas eine beträchtlich niedrigere Temperatur herrscht. Was dann die Löslichkeit der arsensauren Ammon-Magnesia in einer concentrirten Lö-

sung von Salmiak betrifft, möge man die exakten, von Fresenius*) und von Puller**) gemachten Erhebungen vergleichen. Statt die arsensaure Ammon-Magnesia bei 105° zu trocknen und dann mit einem Aequivalent Wasser in Rechnung zu bringen, kann man sie auch unter den von Wittstein***) angegebenen Vorsichtsmaassregeln in pyroarsensaure Magnesia überführen.

Ich halte es im Allgemeinen nicht für zweckmässig, den Inhalt des Kugelapparates mit demjenigen der Vorlage zu vermischen, sondern ziehe es vor, den ersteren zuerst für sich allein weiter zu verarbeiten. Denn einmal enthält derselbe ja unter normalen Verhältnissen stets die Hauptmasse des vorhandenen Arseniks, und dann kömmt dasselbe dort zugleich im reinsten Zustande vor. Dagegen mag man immerhin bei quantitativen Bestimmungen, nachdem zuvor der Inhalt der Vorlage, resp. das Spülwasser aus derselben für sich allein vollständig eingedampft, der Abdampfrückstand mit verdünntem Ammoniak behandelt und die nunmehr erhaltene Lösung, wenn nöthig — ein Fall, der beim Inhalt des Kugelapparates gar nicht vorkömmt — filtrirt worden ist, den schliesslich auf Zusatz der Magnesiamixtur entstandenen Niederschlag zu dem aus dem Inhalte des Kugelapparates erhaltenen auf das gleiche Filter bringen.

Ich habe mir Mühe gegeben, auch die Lipowitz'sche†) Molybdänsäurelösung für den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Arseniks dienstbar zu machen, ohne es aber bis jetzt so weit zu bringen, dass ich einen Erfolg von genügender Sicherheit versprechen könnte. Wie schon Sonnenschein††) nachgewiesen hat, verhält sich die Arsensäure auch gegen eine salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammoniak entsprechend wie ihre Schwester, die gewöhnliche Phosphorsäure. Der dabei entstehende Niederschlag enthält nach Sonnenschein 7, nach Seligsohn†††) dagegen 6,308 % Arsensäure. Wenn aber, wozu denn doch von vorneherein ein sehr hoher Grad von Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, der gelbe Niederschlag von entsprechender Zusammensetzung sein sollte, wie derjenige, den man mit Phosphorsäure erhält, so

---

*) Diese Zeitschr. 3, 208.

**) Diese Zeitschr. 10, 55.

***) Diese Zeitschr. 2, 19. Vgl. auch Puller diese Zeitschr. 10, 6?.

†) Pogg 185, 135.

††) Journ. pr. Ch. 53, 342.

†††) Journ. pr. Ch. 67, 481.

muss er 5,7 % wasserfrei gedachte Arsensäure enthalten. Denn da 71 Gewichtstheilen Phosphorsäure äquivalent sind 115 Gewichtstheile Arsensäure so müssen 3,6 Theilen — und so viel Procent Phosphorsäure enthält der gelbe Niederschlag nach Lipowitz — der ersteren entsprechen 5,83 Theile der letzteren. Mit 3,6 Theilen Phosphorsäure sind aber in chemischer Verbindung 100 — 3,6 = 96,4 Theile Molybdänsäure + Ammoniak, eine Gewichtssumme, die also auch mit 5,83 Theilen Arsensäure wird verbunden gedacht werden müssen. Der Gehalt des gelben Niederschlages an Arsensäure in Procenten berechnet sich folglich nach der Proportionsgleichung: 102,23 : 5,83 = 100 : x und x auf 5,7 — quod erat demonstrandum. Dieser geringe Gehalt des zu wägenden Niederschlages an dem zu berechnenden Bestandtheil ist nun aber, wie ohne Weiteres einleuchtet, der Genauigkeit der Bestimmung günstig. Es wäre also diese quantitative Bestimmungsmethode gerade in den am häufigsten vorkommenden Fällen, wo nur wenig Arsenik vorhanden ist, sehr empfehlenswerth. Ich werde darum gelegentlich meine Versuche über diesen Gegenstand fortsetzen, ohne mir aber die Fortsetzung, wie dies etwa bei besser begründeten Ansprüchen, als ich sie hier habe, zu geschehen pflegt, vorzubehalten. Im Gegentheil kann es mir nur erwünscht sein, wenn ein Anderer, der über mehr Zeit oder mehr Geschick als ich verfügt, vor mir zum angestrebten Ziele gelangt. — So viel ist übrigens dabei vorauszusehen, dass solche Versuche blos für die quantitative Bestimmung des Arseniks etwas werden leisten können. Was dagegen dessen qualitativen Nachweis betrifft, so bin ich überzeugt, dass der Apparat von Marsh (freilich nur in der Modifikation, die ihm Berzelius gegeben, und welche Modifikation so wesentlich ist, dass der Apparat fast mit mehr Recht nach Berzelius als nach Marsh benannt würde) seinen alten, fest begründeten Ruhm gegen jeden neuen, die Arena betretenden Wettkämpfer ungeschmälert behaupten wird. Nur einen Fehler hat er, dass er nämlich immer einen Bruchtheil des ihm anvertrauten Arseniks zurückbehält. Im Uebrigen aber, was lässt er denn eigentlich zu wünschen übrig? Seine Construction ist einfach, sein Gebrauch angenehm, ja elegant. Und was die Hauptsache ist, er liefert das Arsenik im elementaren Zustande, wo dessen Eigenschaften nicht nur höchst charakteristisch, von denjenigen jedes anderen Elementes leicht unterscheidbar, sondern auch von einer Art sind, dass selbst unwägbare Mengen noch wahrgenommen werden können.

Um sich Kenntniss davon zu verschaffen, ob durch die erste

Destillation alles vorhandene Arsenik ausgeschieden worden ist, wird man derselben nach Zusatz einer neuen, etwa halb so starken Dosis Kochsalz und einer entsprechenden Quantität Schwefelsäure eine zweite und dieser nöthigenfalls auch eine dritte folgen lassen. Die Ausbeute an Arsenik wird dabei, wenn bei der ersten Destillation nicht ganz unverhältnissmässig wenig Kochsalz verwendet worden, oder aber bezüglich des Vertheilungs- und Löslichkeitszustandes des Arseniks nicht ganz aussergewöhnliche Verhältnisse bestanden haben (vgl. die unter III folgenden concreten Beispiele) ungleich geringer oder auch geradezu = Null ausfallen.

Wenn es nun einerseits als ein Vorzug der soeben beschriebenen modificirten Schneider'schen Methode betrachtet werden muss, dass das Arsen — wenn auch nicht theoretisch doch praktisch – durch einen einzigen Process in einer Verbindungsform — der Arsensäure — ausgeschieden wird, die verschiedene qualitative und quantitative Bestimmungen zulässt, so möchte ich anderseits ein besonderes Gewicht darauf legen, dass bei diesem Verfahren ein Apparat zur Anwendung gelangt, der von dem Augenblick an, wo er mit dem Untersuchungsobjekt beschickt worden, bis zu demjenigen, wo das Gift in eine bestimmbare Form übergegangen, so zu sagen ganz geschlossen ist. Denn eben darin liegt ja der Hauptgrund, warum die Nachforschung nach Arsen für eine so heikle, ja peinliche Aufgabe gehalten wird, dass man sich dabei so sehr davor zu hüten hat, selber etwas vom gesuchten Stoff in die Analyse zu bringen. Welche Vortheile aber in dieser Beziehung ein geschlossener Apparat vor einem offenen, eine einfache, kurz dauernde Operation vor einem viel Zeit beanspruchenden System von solchen voraus hat, das bedarf wahrlich keines Nachweises. Dagegen kann ich nicht umhin, mich hier noch über einen Punkt, dem man meiner Ansicht nach immer noch nicht die ihm zukommende Bedeutung beimisst, etwas näher auszusprechen: die Prüfung des Apparates und der Reagentien. Es ist bekanntlich vorgeschlagen worden*), nur neue, ungebrauchte Geräthschaften zu benützen und jedes Reagens einzeln in der Quantität von wenigstens einer Unze und während wenigstens einer halben Stunde im Apparat von Marsh auf Arsen zu prüfen. Man sieht aber leicht ein, dass, abgesehen von den äusseren Schwierigkeiten und Hemm-

*) Wöhler, Mineral-Analyse, p. 224.

nissen, mit denen die Befolgung der ersten Anforderung verknüpft sein kann, und der für den Fall, dass die Reagentien rein sind, unnöthigen Umständlichkeit, die eine nothwendige Folge der Berücksichtigung der andern ist, die gewissenhafteste Befolgung beider Vorschriften keineswegs absolute Sicherheit gewährt. Denn wenn es auch sehr wenig wahrscheinlich ist, dass eine noch nie gebrauchte chemische Geräthschaft mit Arsen verunreinigt sei, so ist dies denn doch nicht über jedem Zweifel erhaben, und wenn man glaubt, eine halbstündige Prüfung eines Reagens im Marsh'schen Apparat sei genügend, so befindet man sich geradezu im Irrthume. Ich habe die Beobachtung gemacht, dass Salzsäure unter solchen Umständen keine wahrnehmbare Spur eines Arsenspiegels erzeugen kann, während doch ein ganz merklicher nach $^5/_4$stündiger Prüfung zum Vorschein kommen wird. Durch Zusatz von neuen Mengen Salzsäure und fortgesetztes Glühen würde man den Anflug von dem nun einmal in solcher Salzsäure, wenn auch nur in minimer Menge, vorkommenden Arsen immer dicker und deutlicher erhalten können. Welche Garantie hat nun derjenige, der solche Salzsäure bei einer Untersuchung auf Arsen verwendet, wo die Salzsäure in Masse zur Verwendung gelangt, wie bei dem Verfahren von Fresenius und Babo oder demjenigen von Schneider und Fyfe nach den Modificationen von Penny und Wallace, Liebig, Ludwig? Bei der vorausgegangenen halbstündigen Prüfung hat er keinen merklichen Arsenspiegel erhalten; sicherlich wird er aber — sorgfältige Arbeit selbstverständlich vorausgesetzt — einen solchen, selbst wenn im corpus delicti keine Spur dieses Giftes vorhanden wäre, bei der Endprüfung bekommen. Denn das in der ungleich grösseren für die Hauptuntersuchung verwendeten Menge Salzsäure vorhanden gewesene Arsen muss ja nothwendig durch den Gang der Untersuchung selbst concentrirt worden sein. Was hier über die Prüfung speciell der Salzsäure gesagt worden ist, gilt natürlich von jedem Reagens, dessen massenhafte Verwendung für die betreffende Methode charakteristisch ist, also namentlich auch von dem Kochsalz und der Schwefelsäure, wie solche sowohl bei dem ursprünglichen Verfahren von Schneider und Fyfe als auch bei der Modification von Sonnenschein und der von mir vorgeschlagenen verwendet werden. Denn das liegt ja geradezu im Wesen jedweder Methode der Nachforschung nach Arsenik, dass dieses, indem es von einer grossen Masse fremden Materials getrennt, zugleich auf ein relativ kleines Volumen eingeengt wird.

Vollkommene Sicherheit ist auf keinem andern Wege erreichbar, als dass der Apparat und die Reagentien vor der Hauptuntersuchung vollkommen gleich wie bei dieser behandelt, die Reagentien also auch in gleicher Quantität angewendet werden. Einzig und allein ein solcher Parallel-Vorversuch, der sich von der Hauptuntersuchung lediglich dadurch unterscheidet, dass dabei das corpus delicti fehlt, ist im Stande, jene volle Gewissensberuhigung zu gewähren, die für den Experten nicht nur dringend wünschbar, sondern geradezu absolut nothwendig ist.

Das Charakteristische der von mir vorgeschlagenen Modification des Verfahrens von Schneider und Fyfe liegt offenbar neben dem Umstande, dass das abdestillirte Chlorarsen im Destillationsapparate selbst in Arsensäure übergeführt wird, hauptsächlich darin, dass dabei ein sehr bedeutender Ueberschuss von Schwefelsäure zur Anwendung gelangt. Insofern kann mein Verfahren als eine Combination desjenigen von Schneider und Fyfe mit demjenigen von Danger und Flandin bezeichnet werden. Die Befürchtung, es könne sich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die organische Substanz schweflige Säure bilden, verliert ihre Bedeutung, wenn man bedenkt, dass die schweflige Säure durch das Chlor in der Vorlage sogleich wieder zu Schwefelsäure oxydirt werden muss. Ueberdies wird man bei einiger Ueberlegung leicht finden, dass die Hoffnung, es entstehe gar keine schweflige Säure, wenn Chlornatrium und Schwefelsäure zu gleichen Aequivalenten verwendet werden, nicht genügend begründet ist. Denn was sollte die Schwefelsäure zwingen, ihre Thätigkeit auf das Kochsalz zu beschränken und nicht auch gleichzeitig auf die organischen Stoffe (deren verschiedene substantielle Natur zudem auch nicht ganz gleichgültig sein dürfte) einzuwirken? Auch die Aussicht, sich später ganz mit dem Natron zu einem neutralen Salze verbinden zu können, dürfte sie kaum davon abhalten, die unmittelbar mit ihr in Berührung stehenden organischen Theilchen unter allen Umständen zu verschmähen und — mit kluger Voraussicht — geduldig auf die ferner liegenden Chlornatrium-Molekule zu warten, sintemalen und alldieweilen ihr diese ja doch nicht entgehen könnten. Doch es ist hohe Zeit, dass wir das Gebiet des zweckbewussten Handelns, das wir die Molekule, indem wir den logischen Consequenzen einer uns nicht genügend begründet erscheinenden Behauptung nachgingen, einen Augenblick haben betreten lassen müssen, wieder ausschliesslich seinem einzigen

rechtmässigen geistigen Eigenthümer, unter gebührender Entschuldigung für die begangene Grenzverletzung, überlassen und mit dem Thatsächlichen vorlieb nehmen. Richtig ist nun allerdings, dass der Zeitpunkt, wo das letzte Chlornatrium verschwindet, insofern einen Wendepunkt in der Bildung von schwefliger Säure bezeichnet, als dann dieser Process aus einem in bescheidenstem Maassstabe nebenbeilaufenden, was er bis jetzt gewesen, in rapider Entwicklung zu einem prädominirenden anwächst. Ich glaube dies in unmittelbaren Kausal-Zusammenhang bringen zu sollen mit dem der Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung auf dem Fusse nachfolgenden Steigen der Temperatur. Eine massenhafte Bildung von schwefliger Säure sollte man nun allerdings, wie schon oben anempfohlen worden ist, nicht aufkommen, beziehungsweise — denn namentlich bei quantitativen Bestimmungen wird man sich hüten müssen, in's entgegengesetzte Extrem zu verfallen und gar zu bald aufzuhören — zu lange gewähren lassen. Denn lässt sich auch die gebildete schweflige Säure mit Leichtigkeit wieder zu Schwefelsäure oxydiren und ebenso auch die durch die schweflige Säure reducirte Arsensäure reconstituiren, so lässt sich dann doch die so in's Destillat gebrachte Schwefelsäure nicht wie die Salzsäure blos durch Eindampfen im Wasserbade entfernen. Das Vorkommen von sehr viel freier Säure in dem mit verdünntem Ammoniak zu behandelnden Abdampfrückstand scheint mir nun aber principiell ungehörig.

Die bekannte Regel, dass das Einfachste selten das Erste ist, worauf der Suchende stösst, hat sich auch bei der Construction des von mir benützten Destillations-Apparates bewahrheitet. Noch weiter, als es bereits geschehen, wüsste ich nun freilich die Vereinfachung nicht zu treiben. Wollte Einer etwa die Nothwendigkeit der Vorlage in Zweifel ziehen, so müsste ich dagegen geltend machen, dass die Anbringung einer solchen nicht nur erlaubt, das chlorsaure Kali in fester Form zur Anwendung zu bringen und so dessen Wirkung zu reguliren und zu einer mehr nachhaltigen zu machen, sondern dass die Vorlage noch weiteren, ganz wesentlichen Nutzen stiftet, indem sie mitüberdestillirende Unreinigkeiten so zu sagen abfängt und so bewirkt, dass die Arsensäure im Kugelapparat in grösster Reinheit erhalten wird, und indem sie endlich den Nachtheil, der mit einem allfälligen Uebersteigen verbunden ist, auf ein Minimum herabsetzt. Ich halte also dafür, dass die Einschaltung einer

Vorlage nicht, ohne auf wesentliche Vortheile zu verzichten, zu umgehen sei. — In Ermangelung eines passenden Kugelapparates könnte man sich auch mit zwei gekuppelten weithalsigen, mit dem zur Absorption nöthigen Wasser zu beschickenden Kochfläschchen behelfen. Auf dieselben wären dreifach durchbohrte Stopfen aufzusetzen, in deren eine Oeffnung eine geradlinige, genügend in das Sperrwasser eintauchende Glasröhre als Sicherheitsrohr zu stehen käme, während dem eine andere das mit einem passenden Bug versehene Zuleitungsrohr und die dritte das entsprechend gekrümmte Ableitungsrohr aufzunehmen hätte. Das untere Ende des letzteren würde in die Ebene der untern Fläche des Stopfens zu stehen kommen. Dagegen müsste das Zuleitungsrohr in dem ersten (d. h. unmittelbar mit der Vorlage in Verbindung zu setzenden) Kochfläschchen nahezu, aber nicht ganz (etwa bis auf 1 Centimeter) bis zum Niveau des Absorptionswassers, im zweiten Kochfläschchen dagegen bis in's Wasser hinein führen. Hätte auch dieses System von 2 Kochfläschchen, 2 Stopfen und 6 Glasröhren gegenüber dem Kugelapparat den Nachtheil einer weit complicirteren Zusammensetzung, so böte es dafür den Vortheil, dass die nöthigen Bestandtheile in jedem Laboratorium vorräthig wären. Auch könnte das Erwärmen der Flüssigkeit zum Zwecke der Verjagung des Chlors, wobei das Ableitungsrohr des zweiten Kochfläschchens unmittelbar mit einer mit Kalkmilch oder Natronlauge abgesperrten Glasröhre in Verbindung gesetzt werden dürfte, sowie auch das Abwägen derselben direkt in den Kochfläschchen vorgenommen werden. Bei Verwendung eines Kugelapparates dagegen dürfte wohl nur bei der ersten dieser beiden Operationen das Uebergiessen in ein anderes Gefäss zu vermeiden sein und auch das nur dann, wenn man den Kugelapparat in ein geeignetes Bad, etwa von Chlorzinklösung, einsenken wollte. Vielleicht stehe ich aber mit meinem Geschmacke nicht allein da unter den experimentirenden Chemikern, wenn ich alle sog. Bäder aus tropfbaren Flüssigkeiten mit einziger Ausnahme des Wasserbades als Schmierereien bezeichne, von denen man nur im Nothfalle Gebrauch zu machen sich entschliesst.

Will man auf den Kugelapparat und die Vorlage verzichten, so kann man das Entwicklungsgefäss ganz gut direkt in Verbindung setzen mit einer Flasche, der die doppelte Aufgabe zufällt, als Absorptionsgefäss für das Salzsäuregas und als Entwicklungsgefäss für den Apparat von Marsh zu dienen. Ein solcher combinirter Apparat, der an seinem einen Ende das Arsenik als arsenige Säure aufnimmt und, nachdem er

es zuerst den Stoffwechsel in Chlorarsen und dann in Arsenwasserstoff hat durchmachen lassen, schliesslich am andern Ende als metallisches Arsenik wieder absetzt — und das alles inner einer Stunde — empfiehlt sich als Vorlesungsapparat. Ich werde das Nähere über dessen Zusammensetzung und Gebrauch zugleich mit der Beschreibung einiger anderer Vorlesungsapparate an einem anderen Orte mittheilen. Hier dagegen, wo von dem Nachweise des Arseniks in gerichtlichen Fällen die Rede ist, erlaube ich mir nur noch die Bemerkung, dass ein solcher combinirter Apparat und zwar gerade deshalb, weil er wesentlich für Veranschaulichungszwecke berechnet ist, nicht zugleich auch für Ernstfälle, wo (wie ich aus der von Schiff der Berliner Gesellschaft übermachten chemischen «Neuigkeit» schliessen muss) Selmi einen ähnlichen benützen will, geeignet sein kann. «Eines schickt sich nicht für Alle.»

Soll ich zum Abschlusse der Behandlung der von mir in Vorschlag gebrachten Modification des Verfahrens von Scheider und Fyfe noch die Vortheile rekapituliren, die dieselbe gewährt, so sind es folgende:

1) Das Arsenik darf im elementaren Zustande oder aber in was immer für einer chemischen Verbindungsform — als sog. Suboxyd, arsenige Säure, Arsensäure, Arsenit, Arsenat, Schwefelarsen — ebenso auch im Zustande verschiedener physikalischer Zertheilung — gelöst, ungelöst, gepulvert, in Stücken — in dem Untersuchungsobjekt enthalten sein, ohne dass deshalb der Haupterfolg eigentlich in Frage gestellt würde. Der Einwand, dass gerade diese vielseitige Leistungsfähigkeit der Methode den Nachtheil habe, dass man nicht erfahre, in welchem Zustande das Arsenik im Untersuchungsobjekte enthalten sei, fällt dahin, wenn man bedenkt, dass man nicht alles verfügbare Material für einen Versuch wird verwenden wollen und dass der Erfolg verschiedener aufeinander folgender Destillationen auf den Zustand, in dem das Arsenik vorkömmt, immerhin Licht zu werfen geeignet ist.

2) Der wichtigste chemische Process, die Ausscheidung von so viel Arsenik aus dem Untersuchungsobjekte, als nöthig ist, um die Gegenwart desselben mit Sicherheit nachzuweisen, vollzieht sich in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit (schon inner 1 Stunde).

3) Die Verbindungsform, in die das Arsenik schon im Destillationsapparat selbst übergeht, gestattet verschiede-

nerlei qualitative Nachweisungen und quantitative Bestimmungen.

4) Das Verfahren bietet, wenn Apparat und Reagentien zuvor einer methodischen Prüfung unterstellt worden sind, die denkbar grösste beruhigende Gewähr, dass man den zu suchenden Stoff nicht selber in die Analyse hinein gebracht habe.

5) Der nöthige Apparat ist von einfachster Konstruktion und die Bestandtheile dazu leicht zu beschaffen.

III. Mittheilung von einigen, als experimentelle Belege hier aufgenommenen Versuchen.

Von den ziemlich zahlreichen von mir angestellten quantitativen und qualitativen Versuchen, als deren allgemeines Ergebniss das soeben unter II beschriebene modificirte Verfahren zu betrachten ist, will ich im Folgenden nur so viel mittheilen, als zur Bestätigung und Ergänzung der oben gegebenen allgemeinen Vorschriften unbedingt nöthig erscheint.

Arsenige Säure.

Erläuternde Vorbemerkungen. Unter Lösung A wird in den unten folgenden Beispielen eine Lösung von arseniger Säure verstanden, von der 5 CC. nach dem Verfahren von Levol und Anbringung der oben angegebenen Correction 0,1551 Gr. arsensaure Ammon-Magnesia lieferten (Mittel aus 3 Bestimmungen). 1 CC. würde folglich von diesem Salze liefern 0,0310 Gramm und muss also enthalten 0,0162 Gramm arsenige Säure. Die Lösung B dagegen enthält im CC. blos 0,001047 Gramm, also unbedeutend mehr als 1 Milligramm arsenige Säure.

Unter «$^6/_7$ Schwefelsäure» ist mit $^1/_6$ ihres Gewichtes Wasser verdünnte Schwefelsäure zu verstehen.

Versuch 1. Beschickung des Apparates. Im Entwicklungsgefäss: 20 Gramm halbweisses Hausbrod, 5 CC. Lösung A, 60 CC. $^6/_7$ Schwefelsäure, 16 CC. concentrirte Schwefelsäure und 20 Gramm geschmolzenes Kochsalz in grossen Stücken. In der Vorlage: 1 Stück chlorsaures Kali. Im Kugelapparat: 30 CC. destillirtes Wasser. (Bei fast allen folgenden Versuchen wurden doppelt so viel CC. Wasser in den Kugelapparat gebracht als Gramm Kochsalz in's Entwicklungsgefäss).

Die Destillation wurde über den Zeitpunkt hinaus, wo kein Chlornatrium mehr vorhanden war, noch einige Zeit, im Ganzen $1^1/_2$

Stunden lang unterhalten, was eine massenhafte Bildung von schwefliger Säure zur Folge hatte. Es musste deshalb sowohl der Inhalt des Kuppelapparates, dieser freilich nur indirect durch die aus der Vorlage kommenden flüchtigen Zersetzungsproducte, als auch der Vorlage, welch' letztere, nachdem sie längere Zeit ganz leer geblieben, schliesslich eine gegen 1 Cm. hohe Schicht Destillat enthielt, nachträglich noch mit chlorsaurem Kali behandelt werden. Es war auch nöthig, beide Destillate zu filtriren, um darauf schwimmende fettartige Stoffe zu entfernen. Nach dem Eindampfen, Wiederauflösen des Rückstandes — beim Kuppelapparat bestand derselbe aus einem dicken, schwach bräunlichen Liquidum: Arsensäure und Schwefelsäure — in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Magnesia-Mixtur lieferte der Inhalt des Kugelapparates 0,1418, derjenige der Vorlage dagegen blos 0,0104, beide zusammen also 0,1522 Gramm arsensaure Ammon-Magnesia (statt 0,1551). Es wurden demnach von der ursprünglich zum Untersuchungsobjecte gesetzten arsenigen Säure wiedergewonnen 98,1 %.

Versuch 2. Als bei gleicher Beschickung, wie unter 1 angegeben, die Destillation schon nach 25 Minuten unterbrochen werden musste, weil ein Uebersteigen in die Vorlage stattgefunden hatte, und wo dann noch 7 Gramm unverändertes Chlornatrium im Entwicklungsgefäss vorgefunden wurden, erhielt ich aus dem völlig klaren Inhalt des Kugelapparates nach der üblichen Behandlung — die beim Eindampfen desselben zurückbleibende Flüssigkeit von öliger Consistenz war diesmal farblos — 0,1288 Gramm arsensaure Ammon-Magnesia, was 83 % von der ursprünglichen Arsenmenge gleichkömmt.

Versuch 1 zeigt die Nachtheile einer zu lange fortgesetzten Destillation, resp. einer relativ zu geringen Menge Kochsalz. Dabei ist aber zugleich ersichtlich, dass ein solcher Fehler ganz gut einer Remedur fähig ist.

Versuch 2 beweist, dass trotz der schlimmen, übrigens meist leicht zu vermeidenden Eventualität des Uebersteigens ein Versuch entfernt nicht als gänzlich missglückt aufgefasst werden darf. Im vorliegenden Falle waren ja über vier Fünftheile des vorhandenen Arsens schon aus dem Gemenge ausgeschieden und im reinsten Zustande in den Kugelapparat übergeführt, als die Katastrophe — nicht ganz eine halbe Stunde nach Beginn der Destillation — eintrat.

Versuch 3. 20 Gramm Leber von einer Henne, 1 CC. Lösung A, 40 CC. $^6/_7$ Schwefelsäure, $3^1/_2$ CC. Schwefelsäure und 10 Gramm Kochsalz wurden 25 Minuten erhitzt. Während der ganzen Zeit war kein Tropfen in die Vorlage gefallen. Dieselbe erwies sich nach dem Auseinandernehmen des Apparates als blos mit ein wenig Thau beschlagen. Das Spülwasser daraus lieferte immerhin 0,004, der Inhalt des Kugelapparates dagegen 0,0267 Gramm arsensaure Ammon-Magnesia. Die Summe beider Niederschläge stellt sich demnach auf 0,0307 (statt 0,031) also beinahe auf **100 %**.

Versuch 4. In einen aus lauter neuen Bestandtheilen zusammengefügten und dann mit einer Beschickung von 300 CC. $^6/_7$ Schwefelsäure und 15 Gramm Kochsalz geprüften Apparat wurde ein menschlicher Magen im Gewichte von 172 Gramm und 1 CC. der Lösung B = 1,047 Milligramm arsenige Säure gebracht und nun fünf Destillationen nacheinander mit je 15 Gramm Kochsalz, welches stets in sehr grossen Stücken verwendet wurde, ausgeführt. Der jeweilige Inhalt des Kugelapparates lieferte so nach vier Destillationen je einen Arsenspiegel, von denen die zwei letzten ungefähr doppelt so stark waren als die zwei ersten. Dagegen wurde nach der fünften Destillation vom Inhalte des Kugelapparates keine merkliche Reaction mehr erhalten. Einen fünften Arsenspiegel endlich erzeugte der von den fünf Destillationen herrührende, übrigens unbedeutende Inhalt der Vorlage.

Bei diesem Versuche berechnet sich die zugesetzte arsenige Säure auf $^1/_{164279}$ der vorhandenen organischen Substanz. Nichtsdestoweniger und trotz des Umstandes, dass eine für die gegebenen Verhältnisse durchaus ungenügende Quantität Chlornatrium verwendet worden, wurde schon nach der ersten Destillation eine unzweideutige Arsenik-Reaction erhalten.

Versuch 5. $166^1/_2$ Gramm menschliche Leber, 1 CC. Lösung B = 1,047 Milligramm arsenige Säure, $133^1/_2$ CC. $^6/_7$ Schwefelsäure und 66 CC. Schwefelsäure wurden über Nacht stehen gelassen, während welcher Zeit sich das Gemenge in ein dickliches, schwarzbraunes Liquidum umwandelte. Die Organisation der Lebersubstanz war gänzlich zerstört. Als nun noch 30 Gramm Kochsalz in Stücken, deren grösste Dimension höchstens ein Centimeter betrug, beigefügt wurden, waren dieselben 30 Minuten nach Beginn der Heizung verschwunden. Die eine Hälfte des Inhaltes des Kugelapparates ergab einen bedeutenden Arsenspiegel, die andere eine deutliche Reaction mit Schwefelwasserstoff. Nach einer zweiten Destillation, vor welcher weitere 30 Gramm Kochsalz zugesetzt worden

waren, fielen die Reactionen, wie übrigens nach dem Ergebniss der ersten Destillation vorauszusehen, so schwach aus, dass von einer dritten gar nichts mehr zu erwarten gewesen wäre.

Der Versuch 5 bestätigt den vorigen und ergänzt denselben zugleich. Wenn, wie hier geschehen, die Menge des Kochsalzes nicht zu karg bemessen wird, so liefert schon die erste Destillation, und zwar in sehr kurzer Zeit, fast alles vorhandene Arsenik.

Versuch 6. 32,5 Gramm Hausbrod, 10 Körnchen arsenige Säure von der porcellanartigen Modification im Gesammtgewichte von 0,0559 Gramm, 100 CC. $^6/_7$ Schwefelsäure, 15 Gramm Kochsalz in grossen Stücken. Da die Gefahr des Uebersteigens nicht unbedeutend, so durfte erst nach 40 Minuten eine kräftigere Erwärmung gewagt, d. h. die Gasflamme auf eine Höhe von ungefähr drei Centimeter gestellt werden. 1 Stunde und 3 Minuten nach Beginn der Erwärmung erwies sich der Inhalt des Entwicklungsgefässes als völlig erstarrt, weshalb drei Minuten später die Flamme gelöscht wurde. In dem verkohlten Inhalte des Entwicklungsgefässes wurden noch 2,3 Gramm Kochsalz vorgefunden, in der Vorlage ein äusserst schwacher Thau beobachtet. Der Inhalt des Kugelapparates lieferte 0,0262 Gramm arsensaure Ammon-Magnesia, entsprechend 0,01365 Gramm arseniger Säure oder 24,4% vom Ganzen.

Im Gegensatz zu sämmtlichen bisher mitgetheilten Versuchen war dies Mal die arsenige Säure in fester Form und zwar in der schwerer löslichen Modification zugesetzt worden. Dabei waren die Körnchen so gross, dass sie einem aufmerksamen Beobachter nicht hätten entgehen können. Es wurde also bei diesem Versuche von der Methode mehr verlangt, als ein sorgfältiger Beobachter von einer chemischen Methode überhaupt je verlangen wird. Denn ein solcher wird in erster Linie nach arseniger Säure in Substanz suchen und die Hülfe chemischer Mittel blos für diejenige in Anspruch nehmen, die er wegen ihrer Vertheilung in der Masse nicht direct wahrzunehmen und mechanisch abzusondern im Stande ist. Immerhin ist zu berücksichtigen, dass die Nachsuchung nach den bekannten weissen Körnchen unter Umständen denn doch eine sehr ekelhafte Arbeit ist, und zwar immer dann, wenn man es mit einer bereits in stinkende Fäulniss übergegangenen Masse zu thun hat. Es schien mir deshalb doch nicht ganz ohne Werth zu sein, die Methode auch in dieser Richtung einer Prüfung zu unterstellen. Und das Resultat muss, wie man zugeben wird, als ein befriedigendes bezeichnet werden, da ja fast ein Viertel der vorhandenen

arsenigen Säure schon bei der ersten Destillation in's Destillat gebracht worden ist.

2. Arsensäure.

Nachdem schon durch einen im reducirten Maassstabe veranstalteten Vorversuch, bei welchem der Kugelapparat die für die Stickstoffbestimmung übliche Capacität nicht überschritt, festgestellt worden, dass Arsensäure bei Gegenwart organischer Substanzen leicht reducirt werde und inner nicht zu langer Zeit zum grösseren Theile in's Destillat gebracht werden könne, wurde der folgende Versuch in dem gewöhnlichen Destillationsapparate ausgeführt. 30 Gramm Waizenmehl, 0,057 Gramm arsensaure Ammon-Magnesia, 100 CC. $^6/_7$ Schwefelsäure, 15 Gramm Kochsalz wurden 1 Stunde und 40 Minuten erhitzt, nach welcher Zeit sich noch 4,2 Gramm Kochsalz im Entwicklungsgefäss vorfanden und die Vorlage blos mit einem schwachen Thau beschlagen sich erzeigte. Der Inhalt des Kugelapparates allein ergab 0,043 Gramm arsensaure Ammon-Magnesia gleich 75,4 % aller anwesenden Arsensäure.

3. Schwefelarsenik.

Ueber die Einwirkung von Wasser, Schwefelsäure und Salzsäure auf Schwefelarsenik fand ich nebst dem bereits in der geschichtlichen Einleitung Verzeichneten überdies *) angegeben, dass nach Decourdemanche sich etwas Schwefelwasserstoff entwickle und eine Spur arsenige Säure löse, wenn Auripigment mit Wasser gekocht werde, ferner dass Salzsäure und Schwefelsäure diese Wirkung begünstigten. Salzsäure zersetze es nur schwierig und in der Vorlage finde eine Wiederbildung von Schwefelarsen statt. Vitriolöl wirke heftiger als auf Realgar (unter Bildung von schwefeliger Säure und arseniger Säure).

Auch hier wurden Versuche mit einem kleinen Apparat vorausgeschickt, wobei indess die organische Substanz weggelassen wurde. Es erzeigte sich, dass nur bei relativ sehr bedeutenden Mengen von Schwefelarsen eine Wiederbildung in dem Verbindungsrohr zwischen Entwicklungsgefäss und Vorlage stattfindet.

Versuch 1. Zu einem Ei im Gewichte von 36,3 Gramm wurden gesetzt 0,0736 Gramm durch Fällung erhaltenes Schwefelarsen in 3 Stücken und 52,5 CC. Schwefelsäure. Wenn nun auch die 3 Stücke Schwefelarsenik wegen der ähnlichen Farbe zuerst übersehen worden wären, so hätten sie doch nachher auf erfolgten Zusatz von Schwefelsäure sofort

*) Gmelin, Handbuch der Chemie, 5. Aufl., II, p. 687.

wahrgenommen werden müssen. Denn in Folge dieser Behandlung färbte sich die Eisubstanz rothbraun, wovon das intensive Gelb des Schwefelarsens sich mit grösster Deutlichkeit abhob. Die 3 Stücke waren überdies so compact, dass sie selbst bei kräftigstem Schütteln nicht zerfielen. Die Erwärmung wurde, nachdem noch 15 Gramm Kochsalz beigefügt worden, 39 Minuten lang unterhalten, worauf sich in der Vorlage eine c. 3 Millimeter hohe Schicht Destillat vorfand. Da beide Niederschläge, der aus dem Inhalte des Kugelapparates und der aus dem Inhalte der Vorlage, nur schwach und unter sich von ungefähr gleicher Quantität zu sein schienen, wurden sie gemischt. Sie wogen 0,0127 Gramm. So viel arsensaure Ammon-Magnesia entspricht aber 0,00822 Gramm Schwefelarsenik und letzteres macht **11,2%** von der ursprünglich zugesetzten Masse. In dem kohligen Rückstand waren die 3 Stücke Schwefelarsen selbst nach einer zweiten Destillation mit Leichtigkeit wieder aufzufinden.

Wenn man bedenkt, wie sehr bei diesem Versuche der Methode eine ungehörige Leistung zugemuthet worden ist, wird man sich mit dem Wiedergewinn von über 10% wohl zufrieden geben.

Versuch 2. 93,5 Gramm menschliche Leber, 1 CC. Lösung B = 1,047 Milligramm arsenige Säure, welche aber zuvor durch Zusatz von Schwefelammonium in Schwefelarsen übergeführt worden war, 4 CC. Spülwasser, 75 CC. $^6/_7$ Schwefelsäure, 54 CC. Schwefelsäure. Nachdem das Ganze über Nacht stehen geblieben, war die organisirte Leber-Substanz total zerstört, gerade wie bei dem Versuche 5 unter «Arsenige Säure». Mit 40 Gramm Kochsalz in kleinen Stücken destillirt lieferte die Hälfte des Inhaltes des Kugelapparates einen sehr deutlichen Arsenspiegel und die andere Hälfte einen ebenfalls deutlichen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Die Reactionen waren nicht weniger stark als die bei dem entsprechenden Versuche mit arseniger Säure (5). Auf eine zweite Destillation mit 20 Gramm Kochsalz wurde nur eine äusserst schwache Reaction im Marsh'schen Apparat erhalten.

Wie die Vergleichung dieses Versuches mit dem analogen mit arseniger Säure ausgeführten unmittelbar erkennen lässt, macht es für den schliesslichen Erfolg gar keinen Unterschied, ob das Arsen als Schwefel- oder Sauerstoff-Verbindung in der organischen Masse enthalten ist, immerhin vorausgesetzt, das als Schwefelarsen vorhandene Arsenik sei in fein zertheiltem Zustande und in absolut nicht grosser Menge da. Diese Voraussetzung ist aber für die Leber eines mit Arsenik Vergifteten die einzig zutreffende. Man wird der Thatsache, dass auch das Schwefelarsenik

den bei dem Verfahren zur Anwendung gelangenden Agentien durchaus nicht in dem Grade widersteht, dass nicht schon nach der ersten Destillation eine starke Arsenikreaction erhalten würde, Bedeutung beimessen, wenn man bedenkt, dass ursprünglich als arsenige Säure in den Körper gelangtes Arsenik durch den Fäulnissprocess in Schwefelarsen übergegangen sein kann.

4. Metallisches Arsenik.

Es wird angegeben*), dass Arsenik, mit Wasser bedeckt oder besser nur befeuchtet, sich bei gewöhnlicher Temperatur zu arseniger Säure oxydire, ferner dass auch kochende concentrirte Schwefelsäure es in arsenige Säure überführe, kochende concentrirte Salzsäure dagegen ohne Wirkung darauf sei.

Versuch 1. 50 Gramm schwarzer Kaffee, 0,1385 Gramm fein gepulvertes metallisches Arsenik, das in diesem Zustande längere Zeit der Wirkung der Luft ausgesetzt gewesen, 109 CC. Schwefelsäure, 15 Gramm Kochsalz, welch' letzteres nach 41 Minuten unterhaltener Destillation aufgezehrt war. Der Inhalt des Kugelapparates — Vorlage fast leer — lieferte 0,0848 Gramm arsensaure Ammon-Magnesia, entsprechend 0,0335 Grm. metallischem Arsenik oder 24,2 % der zugesetzten Menge. Bei einer zweiten Destillation mit wieder 15 Gramm Kochsalz lieferte der Inhalt des Kugelapparates blos 0,0076 Gramm arsensaure Ammon-Magnesia.

Dieser Versuch lässt sehr deutlich erkennen, welch' grossen Unterschied es macht, ob das metallische Arsenik wirklich noch metallisch oder aber oberflächlich zu sogenanntem Suboxyd oxydirt ist. Die Ausbeute bei der zweiten Destillation betrug, obgleich im Uebrigen die Bedingungen die gleichen waren, nicht ganz $^1/_{11}$ von derjenigen der ersten. Ohne Zweifel hatte die Schwefelsäure bei der zweiten Destillation gar kein Suboxyd mehr vorgefunden.

Versuch 2. 40 Gramm Kleienbrod, 0,0842 Gramm fein pulverisirtes, vorher aber nach dem Vorschlage von Schneider durch Joddampf gereinigtes metallisches Arsenik, 100 CC. $^6/_7$ Schwefelsäure, 15 Gramm Kochsalz. Die Destillation währte wieder 41 Minuten, nach welcher Zeit das Chlornatrium völlig aufgezehrt war. In der Vorlage befand sich wieder blos ein äusserst schwacher Thau. Der Inhalt des Entwicklungsgefässes erstarrte beim Erkalten. Der Inhalt des Kugelapparates lieferte 0,0074 Gramm arsensaure Ammon-Magnesia, entsprechend 0,0029 Gramm

*) Gmelin, Handbuch der Chemie, 5. Aufl., II, p. 668.

metallischem Arsenik oder blos 3,5 % von der ursprünglich zugesetzten Substanz.

Gewiss ist es sehr wenig wahrscheinlich, dass je metallisches Arsenik, das völlig frei von Suboxyd ist, zu einer Vergiftung wird verwendet werden. Denn der Metallglanz des Arseniks hält sich ja bekanntlich blos wenige Tage. Auch ist kaum daran zu zweifeln, dass die Giftigkeit des «metallischen» Arseniks in dem Maasse geringer sein wird, als es wirklich metallisch ist, d. h. weniger Suboxyd enthält. Denn das Arsenik mit reiner metallischer Oberfläche dürfte, wie es dies gegenüber der Schwefelsäure nachgewiesener Maassen thut, so auch den Verdauungssäften besser widerstehen als solches mit bereits angegriffener Oberfläche.

Versuch 3. 37,1 Gramm Kleienbrod, 15 Körnchen frisch gereinigtes metallisches Arsenik im Gesammtgewichte von 0,0236 Gramm, 93 CC. $^6/_7$ Schwefelsäure und 15 Gramm Kochsalz. Der wie gewohnt behandelte Inhalt des Kugelapparates — die Vorlage enthielt wieder blos etwas Thau — gab mit Magnesia-Mixtur keinen Niederschlag, erzeugte aber, in den Marsh'schen Apparat gebracht, einen zwar schwachen, doch deutlich genug wahrnehmbaren Arsenspiegel.

Bei diesem Versuch ist der Methode wieder eine Aufgabe aufgebürdet worden, die in anderer Art gelöst werden sollte. Die lebhaft metallglänzenden Körnchen wären eben kaum zu übersehen gewesen. Hätten sie sich aber dem Beobachter im bereits oxydirten Zustande präsentirt, wo sie dann allerdings eher hätten unbeachtet bleiben können, so wäre dafür in Folge der gleichen Veränderung ihre Widerstandskraft gegen die chemische Einwirkung um so geringer gewesen und folglich die Reaction um so stärker ausgefallen.

IV. Ein Forensischer Fall.

Von den vier gerichtlichen Fällen, in denen ich Gelegenheit hatte, Leichentheile und Anderes auf Arsenik zu untersuchen, will ich hier einen mittheilen, der zwar — im Gegensatz zu den drei andern — zu einem negativen Resultate geführt hat aber eben deshalb für mich zur hauptsächlichsten Veranlassung geworden ist, eine Weiterbildung der Methode von Schneider und Fyfe zu versuchen.

Ein Mann hatte seine Frau beschuldigt, dass sie ihr monataltes Kind mit Fliegenpapier vergiftet habe. Es lagen indessen im Hinblick auf das Vorleben des Mannes schon a priori Gründe zur Annahme vor,

dass er die schwere Anschuldigung nur in der Absicht erhoben, seines Weibes los zu werden, ohne etwas für dessen Unterhalt thun zu müssen. Und so wurde er denn, der falschen Anklage bezichtigt, gefänglich eingezogen, zugleich aber auch die Exhumation der Kindsleiche, welche bereits ein Jahr auf dem Kirchhof gelegen, angeordnet. Die Leichenreste, sowie auch ein noch vorhandenes Stück des quästionirlichen Fliegenpapiers wurden C. Rehsteiner, Apotheker und Mitglied des Sanitätsrathes in St. Gallen, und mir mit dem Auftrage übergeben, über diese Objecte «einen chemischen Untersuch walten zu lassen» und ein Gutachten einzureichen. Und letzteres lasse ich hiermit seinem wesentlichen Wortlaute nach folgen.

Gutachten.

«Zur Untersuchung lagen vor:

I. Die Ueberreste einer Kindesleiche.

II. Ein Stück Fliegenpapier.

I.

Währenddem der Sarg noch gut erhalten war, befand sich die Leiche selber im Zustande fortgeschrittener Verwesung. Alle Weichtheile waren zerflossen und bildeten ein braunes, namentlich von den noch unzerstörten Linnen aufgesogenes, von zahlreichen Würmern belebtes Liquidum. Wir suchten namentlich denjenigen Theil zu bekommen, der aus den Unterleibsorganen entstanden sein musste. Einige Knochen — ebenfalls ganz durchfeuchtet — und Schnitzel von dem mittleren Theile des Sargbodens wurden beigefügt. Dies bildete unser Untersuchungsmaterial, bei der einen Probe 116, bei der andern 104 Gramm wiegend.

Bezüglich der einzuschlagenden Methode schien uns der möglichst direct auf's Ziel — Aufsuchung von arseniger Säure — losgehende Weg und eine auf die Spitze getriebene Sorgfalt bei den vorzunehmenden Operationen durch die vorliegenden Verhältnisse geboten zu sein. Denn was zunächst die Natur des aufzusuchenden Giftes betrifft, so war, wie aus II hervorgeht, nur arsenige Säure indicirt, und bezüglich des Verfahrens mussten die oben bezeichneten Grundsätze angesichts einer wahren Häufung von Schwierigkeiten aufgestellt werden. Denn wenn sonst bei Arsenvergiftungen meist ein sehr grosser Ueberschuss des Giftes angewendet wird, was selbstverständlich die Auffindung desselben erleichtert, so war dies hier durchaus nicht anzunehmen, da dasselbe nicht in Substanz, sondern, wie II beweist, im Zustande bedeutender Verdünn-

ung gereicht worden sein musste. Hierzu kommt noch, dass für ein monataltes Kind jedenfalls schon ein kleiner Bruchtheil der für einen Erwachsenen nöthigen Dosis tödtlich sein muss. Eine dritte Schwierigkeit endlich lag in dem Zustande der Leiche. Die im Ganzen verarbeiteten 220 Gramm, wenn auch die Hauptmasse des vorhandenen untersuchungswürdigen Materials ausmachend, bestand doch grossentheils aus Linnen und konnten so nur wenig von dem ursprünglichen Kindskörper enthalten. Aus dem Allem mussten wir den Schluss ziehen, es könne überhaupt nur noch sehr wenig Gift vorhanden sein, und hieraus weiter folgern, dass die Prüfung der anzuwendenden Reagentien mit nicht geringerer Schärfe vorzunehmen sei, als die Untersuchung des Hauptobjectes selber.

Wir begnügten uns deshalb keineswegs mit der Einhaltung der bekannten von Autoritäten empfohlenen Vorsichtsmaassregeln, als da sind: Benützung eines eigenen, vorher grundmässig gereinigten, mit einem Extraschloss versehenen Locales, Gebrauch neuer Utensilien, Prüfung der unverarbeiteten Reagentien während nur einer halben Stunde etc. — wir steckten uns vielmehr das besondere Ziel, die für den Hauptversuch bestimmten Gefässe und Stoffe bei der Prüfung ganz den gleichen Bedingungen zu unterwerfen, wie später in Verbindung mit den Leichenresten. Wir verfuhren folgendermaassen:

Das Untersuchungsobject wurde unmittelbar aus dem Sarge in eine tubulirte Retorte gegeben und etwas mehr als die gleiche Menge Steinsalz und so viel Wasser beigefügt, dass die Masse gerade davon bedeckt war. Die Retorte setzten wir luftdicht mit einer doppelt tubulirten Vorlage und diese ebenso mit einem weiten Glasrohr in Verbindung. Letzteres mündete in ein Gefäss mit destillirtem Wasser. Zu dem Retorteninhalt liessen wir vermittelst eines Trichterrohrs allmählich concentrirte Schwefelsäure fliessen, im Ganzen ein Aequivalent auf ein Aequivalent Chlornatrium. Später wurde erhitzt und die Destillation so lange fortgesetzt, bis die Masse in der Retorte völlig schwarz geworden. Diese Operation wurde aber erst vorgenommen, nachdem in dem gleichen Apparat die gleiche Menge von den gleichen Reagentien in gleicher Weise behandelt worden und das in der Vorlage gesammelte Destillat im Marsh'schen Apparat während $^5/_4$ Stunden in der glühenden Röhre keinen Anflug erzeugt hatte. Ein solcher entstand nun, als die Destillation des eigentlichen Untersuchungsobjectes während der gleichen

Zeit der Prüfung unterworfen wurde. Es war derselbe sehr schwach und hatte dem Aussehen nach eine gewisse Aehnlichkeit mit einem beginnenden, beziehungsweise sehr dünnen Spiegel von Arsen. Die nähere Untersuchung zeigte dann freilich die völlige Abwesenheit dieses Stoffes. Der Anflug verdankte seine Existenz nur kohligen, resp. organischen Materien, die bei der Destillation mit in die Vorlage übergegangen.

Mit der Erlangung dieses negativen Resultates hielten wir aber unsere Aufgabe keineswegs für vollständig gelöst. Da die Ansicht ausgesprochen worden, organische Stoffe könnten, in den Marsh'schen Apparat gebracht, die Bildung von Arsenwasserstoff hindern oder die Abscheidung oder deutliche Erkennung des Arsens unmöglich machen, so stellten wir zu unserer Gewissensberuhigung noch einen Nachversuch an. Wir brachten das Destillat von der andern Probe — gefärbt und eigenthümlich riechend, gerade wie das erste — in den Apparat von Marsh und setzten dann noch ein Milligramm arsenige Säure zu. Nach weniger als einer Viertelstunde schon begann der Anflug, und wir erhielten bei einstündigem Glühen einen Arsenspiegel, den wir der tit. Behörde vorzulegen uns erlauben. Denn es wird dieselbe aus der Betrachtung dieser sehr deutlichen Reaction, wie wir, den Schluss ziehen, dass, wenn auch nur $^1/_{10}$ Milligramm arsenige Säure in dem für eine Probe verwandten Untersuchungsmaterial vorhanden gewesen wäre, es uns unmöglich hätte entgehen können. Die Kindsreste enthalten demnach kein Arsen, wohl aber

II.

das Fliegenpapier. Das uns zugesandte Stück hatte eine Länge von 280—286 und eine Breite von 185—192 Millimetern. Die Untersuchung desselben wurde von Einem von uns allein ausgeführt, da bei quantitativen Analysen nicht wohl zwei zusammen arbeiten können. Es wurden indess zwei Untersuchungen und zwar nach verschiedenen Methoden angestellt. Das Resultat derselben war, dass das Papier 2,37 %, folglich das vorhandene Stück im absoluten Gewichte von 4,005 Grm. 0,0949 Grm. arsenige Säure enthalte.

Im Juli 1867.»

Wie man aus der Beschreibung des von uns in diesem Falle eingeschlagenen Verfahrens ersehen haben wird, wurde bei der Marsh'schen Probe ein schwacher, kohliger Ansatz erhalten. Wenn nun auch ein solcher nur bei gänzlichem Mangel an Erfahrung und Vorsicht mit einem

schwachen Arsenspiegel verwechselt werden könnte, so schien es mir doch, dass es zum Mindesten nicht ganz reinlich sei, einer solchen Eventualität nicht von vornherein möglichst vorzubeugen. Und dies führte denn auf die oben beschriebene Modification des Verfahrens von Schneider und Fyfe.

Ich kann auch, indem ich nach bald acht Jahren dieses Gutachten wieder lese, die Bemerkung nicht unterdrücken, dass es correcter gewesen wäre, das schliesslich zugesetzte Milligramm arsenige Säure, statt direct zum Destillat, vielmehr zur zweiten Hälfte des Untersuchungsobjectes selbst zu setzen. Indessen hat diese nachträgliche Berichtigung eine blos formelle Bedeutung. Denn ich muss auf Grund der seither von mir angestellten Versuche, von welchen ich oben einige mitgetheilt, es nicht nur für höchst wahrscheinlich, sondern geradezu vollkommen sicher bezeichnen, dass das dem Untersuchungsobjecte zugesetzte Arsenik bei der lange unterhaltenen Destillation und der gewaltigen Menge von Steinsalz ganz in's Destillat hätte übergehen müssen.

Beachtenswerth bei obigem Fall, will mir auch der Umstand vorkommen, dass in der verwesenden Leiche für zahlreiche Würmer (deren kräftige, aber vergebliche Versuche, aus dem Bereiche des zerstörenden chemischen Processes herauszukommen, mir noch lebhaft in Erinnerung sind) die nothwendigen Lebensbedingungen gegeben gewesen sein müssen. Hätte dies auch der Fall sein können, wenn Arsenik — selbst nur in geringer Menge — zugegen gewesen wäre?

Schliesslich sei noch für diejenigen, die auch «das Ende der Geschichte» wissen möchten, bemerkt, dass auf Grund obigen Gutachtens der Angeklagte und dessen Vertheidiger die Behauptung, es habe eine Vergiftung stattgefunden, vollständig fallen liessen und sich anders zu helfen suchten, freilich ohne den angestrebten Erfolg; denn es wurde der Angeklagte wegen der von ihm erhobenen schweren falschen Anklage zu Zuchthausstrafe verurtheilt.

Mittheilungen aus dem chemisch-technischen Laboratorium des königl. ungarischen Josephs-Polytechnikums zu Budapest.

(Verlesen in der kön. ungarischen Akademie der Wissenschaften am 14. Juni 1875.)

Studien über die Bodenabsorption. II.

Von

Dr. Wilhelm Pillitz.
Privatdocent.

Bezüglich der Kaliabsorption kommt Peters*) nach einer Reihe von Versuchen zu dem Schlusse, dass die Grösse derselben von drei Dingen abhängig sei; u. z. von der Concentration, von der Menge der Lösung und schliesslich von der Art des angewandten Salzes. Dem gegenüber haben meine Versuche dargethan, dass weder die Concentration noch die Menge der Lösung die Absorptionsgrösse alteriren können, da wo Aussättigung der Erde stattgefunden hat.

Die Art des angewandten Salzes ist allerdings von Einfluss. Jedoch scheint hier dem Scharfblicke Peters' etwas entgangen zu sein, was bei einem unbefangenen Blick auf seine Versuche sofort auffällt. Sieht man sich nämlich diese Versuchsreihe näher an, so kann man sich der eklatanten Thatsache nicht verschliessen, dass die Resultate ziemlich übereinstimmen so oft neutrale Lösungen angewandt, dass aber die Absorption immer höher ausgefallen ist, wenn mit basisch oder sauer reagirendem Kalisalze operirt wurde. Hier einige Belege zu dem Gesagten. Peters behandelte 100 Gr. Erde mit 250 CC. Lösung a) von $^1/_{10}$ Atom b) von $^1/_{20}$ Atom der betreffenden Salze im Liter gelöst. Die Aufnahmen waren folgende:

Angewandtes Salz.	Absorbirtes Kali aus	
	$^1/_{10}$ Aequivalent.	$^1/_{20}$ Aequivalent.
KCl	0,3124	0,1990
KO, SO_3	0,3362	0,2098
KO, NO_5	—	0,2516
Neutrales weinsaures Kali	—	0,2612

*) Landwirthschaftliche Versuchsstation. Bd. II. p. 113. Knop's Agriculturchemie II. Abtheil. p. 172.

Angewandtes Kali.	Absorbirtes Kali aus	
	$^1/_{10}$ Aequivalent.	$^1/_{20}$ Aequivalent.
$\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}2CO_2$	0,4705	0,2792
KO, CO_2	0,5747	0,3154
KO, HO	0,7397	0,4018
$KO, 2HO, PO_5$	0,9250	0,4898

Ist diese Thatsache an und für sich richtig, so ist es nicht schwer, dieselbe zu erklären. Rautenberg und später Knop haben bereits die Vermuthung ausgesprochen, dass die Absorption nicht durch die Feinerde als solche, sondern blos von einzelnen ihrer Bestandtheile ausgeübt wird. Wenn wir auch über die Qualität dieser Körper noch nicht ganz im Reinen sind und dieselbe weder den durch oxalsaures und weinsaures Ammon extrahirbaren Sesquioxyden des Eisens und des Aluminiums, noch den Verwitterungsproducten der Silicate vindiciren können, so ist es doch über allen Zweifel erhaben, dass auch Bestandtheile in der Feinerde enthalten sind, die bei der Procedur der Absorption nicht mitwirken, sofern die Absorptionsflüssigkeit an und für sich neutral reagirt. Wendet man aber energisch wirkende Agentien an, wie Kalihydrat, Kalicarbonat oder ein saures Kalisalz, so ist es möglich, dass auch jene Bodenbestandtheile in die Action eintreten, die sich sonst indifferent verhalten; es wird sich folglich auch mehr Kali an der Procedur betheiligen.

Einen theilweisen Beleg für diese Meinung liefert mein Versuch für Ammoniak-Absorption, wo anstatt des Salmiaks salpetersaures Ammon verwendet wurde; in beiden Fällen war die Ammoniak-Aufnahme dieselbe geblieben.

Bezüglich der Phosphorsäure-Absorption hat Biedermann*) gefunden, dass dieselbe wesentlich von der herrschenden Temperatur abhängt. Er behandelte 50 Gr. Erde mit einer 0,3032 Gr. Phosphorsäure haltigen Lösung; die Absorptionen waren folgende:

Bei gewöhnlicher Temperatur.	Bei etwas höherer Temperatur.	Bei 25° C.	Bei 35° C.	$^1/_4$ Stunde kochen.	$^1/_2$ Stunde kochen.
0,00	0,0175	0,0732	0,0950	0,0971	0,1310 Gr. PO_5

*) Beiträge zur Frage der Bodenabsorption, Verl. von Ed. Focke, Chemnitz.

Es ist kaum anzunehmen, dass diese schwankende Phosphorsäure-Aufnahme in dem Wesen der Erde begründet sei; unzweifelhaft ist auch hier die ausgesprochene saure Reaction des angewandten Phosphorsäuresalzes die Ursache. Entwickelt ja eine Lösung von saurem phosphorsaurem Kali oder Natron aus Kreide schon bei niedriger Temperatur Kohlensäure, und steigert man die Temperatur, so entweichen Ströme dieses Gases.

Diese Umstände veranlassten mich die Absorptionsversuche mit neutralen Lösungen auszuführen. Für die folgenden Versuche diente eine durch Phosphorsäure genau neutralisirte Lösung von kohlensaurem Kali. Diese Flüssigkeit gestattet die gleichzeitige Ausführung der Kali- und der Phosphorsäure-Absorption.

Die folgenden Resultate beziehen sich auf die Thauerde aus dem Versuchsweingarten des pomologischen Institutes zu Geisenheim.

Erde.	Kreide.	Lösung.	Digestionsdauer.	Temperatur.	Absorbirt	
					Kali.	Phosphorsäure.
50	0	100	48 St.	Gew. Temp.	0,1852	0,2665
50	0	100	96	„ „	0,1787	0,2707
50	0	100	1/4	100° C.	0,1845	0,199
50	0	100	1/2	100° C.	0,1852	0,269
50	0	100	3/4	100° C.	0,1968	0,252
50	0	100	1/2	50° C.	0,170	0,184
50	0	100	1/4	100° C.	0,181	0,214
100	0	100	48	Gew. Temp.	0,2967	0,354
0	50	200	48	„ „	0,0038	0,730

Ich führte die Versuche vorläufig durch Schütteln der Proben im verschlossenen Kölbchen aus. Die bei höherer Temperatur behandelten Ansätze wurden nach der Digestion mit destillirtem Wasser genau auf das ursprüngliche Gewicht gebracht und filtrirt. Die Absorptionsgrössen drücken die Differenz der ursprünglichen procentischen Gehalte gegen die der durchgeflossenen Lösung aus. Wie man sieht erscheinen hier und zwar sowohl beim Kali als auch bei der Phosphorsäure dieselben Unregelmässigkeiten, wie sie bei Knop's Kölbchenverfahren in Bezug auf Ammoniak vorkamen. Soviel geht aber demnach mit Gewissheit hervor, dass die Temperatur bei gleichbleibendem Verhältnisse von 50 Erde zu 100 Lösung keine solche Abweichungen hervorbringt, wie diese Biedermann bei seinen Versuchen mit saurem phosphorsaurem Natron erfahren

hatte. Bemerkenswerth ist ferner, dass der kohlensaure Kalk fast sämmtliche Phosphorsäure absorbirt, während das Kali kaum aufgenommen wird. Ich muss indess erwähnen, dass die angeführten Zahlenwerthe blos aus rohen Vorversuchen resultiren, das Kali war stets kalkhaltig.

Um nun genaue Resultate zu erhalten, wiederholte ich die Versuche mit Anwendung des Verdrängungsrohres in der Weise, wie ich früher*) die Ammoniak-Absorptions-Bestimmung durchgeführt habe.

Zahlreiche Versuche, die mit verdünnten Absorptionsflüssigkeiten angestellt wurden, führten zu keinem befriedigenden Resultate; die Aufnahme war keine regelmässige. Nach einem zweiten, dritten und vierten Behandeln der im Rohre verbliebenen feuchten Erde mit der Flüssigkeit schien es mir als würden Kali sowohl, als auch Phosphorsäure wiederholt aufgenommen. Wollte man auf diese Weise die Grenze der Aussättigung constatiren, so würden hiezu complicirte Berechnungen nöthig sein, die am Ende kaum zuverlässig wären, da die in der Erde verbleibende Flüssigkeit, so lange noch keine Aussättigung erfolgt ist, von schwer bestimmbarer Concentration ist. Um dieser Unzukömmlichkeit auszuweichen, zog ich es vor gleich von vorne herein so concentrirte Lösungen anzuwenden, dass daraus mit Gewissheit der Absorptionscapacität Genüge geleistet wurde. Bei Anwendung von 50 Grm. Erde erhielt ich folgende Resultate:

Nro.	Concentration der angewandten Lösung.		Absorption.	
	% PO_5	% KO	Gr. PO_5	Gr. KO
1	7,0621	6,442	1,795	0,460
2	"	"	1,693	0,4177
3	"	"	1,6703	0,453
4	15,579	14,3192	1,778	0,460
5	"	"	1,780	0,443
6	"	"	1,855	0,486

Diese Zahlen zeigen nun, dass auch für das Kali so wie für die Phosphorsäure eine bestimmte Aussättigungsgrenze zu erreichen ist, über welche hinaus keine Aufnahme mehr stattfinden kann, gleichviel wie hoch concentrirt auch die Flüssigkeit sei, mit welcher man operirt. Nur muss hier noch ein Umstand besonders hervorgehoben werden, welcher, wenn er ausser Acht gelassen bleibt, das Gelingen der Bestimmung vollständig

*) Diese Zeitschrift 14, 55.

scheitern lässt, nämlich: die zur Bestimmung angewandte Flüssigkeit muss in genügender Menge vorhanden sein, wenigstens soll das Verhältnis von zwei Theilen Lösung zu 1 Theil Erde eingehalten werden, damit man die Gewissheit habe, dass jener Theil der Flüssigkeit, aus welchem Absorption stattgefunden hat, vollständig verdrängt ist, und dass das was in der Erde zurückgeblieben ist, an dieselbe nichts mehr abgegeben hat.

Aus der letzten Versuchsreihe ergibt sich als Mittelzahl für die Kaliabsorption 0,4533 Grm. Die Absorptionscapacität derselben Erde in Bezug auf Ammoniak beträgt im Mittel aus zahlreichen Versuchen 0,523 Salmiak.

Vergleichen wir diese beiden Werthe, so ergibt sich aus einem einfachen Calcul, dass dieselben im aequivalenten Verhältnisse zu einander stehen; denn

$$53,5\ (NH_4Cl) : 47,11\ (KO) = 0,523 : x$$
$$x = 0,4605$$

Gefunden wurde 0,4533.

Zur Erklärung dieser Thatsache habe ich noch eine andere Erdgattung, und zwar einen schwarzen humosen Sandboden aus der Umgebung von Budapest auf die Kali- und Ammoniak-Absorption geprüft; das Resultat ist folgendes.

Kali.	Ammoniak.
0,3997	0,402 Gr. Salmiak
0,3854	0,473 "
0.3940	0,442 "
Mittel 0,39303	0,439

Berechnen wir aus der gefundenen mittleren Kaliabsorption die entsprechende Ammoniakmenge, so ergibt sich

$$47,11 : 53,5 = 0,39303 : x; \quad x = 0,446 \text{ Grm. Salmiak.}$$

Es ist mithin unzweifelhaft dargelegt, dass die Aequivalenz zwischen der Kali- und Ammoniak-Absorption besteht.

Es liegt in der Natur der Sache, dass die Absorptionsgrösse der Phosphorsäure bei einer und derselben Erdgattung mit der des Kali und Ammoniaks in kein aequivalentes Verhältniss zu bringen ist; vielmehr scheint es mir, dass die beiden Agentien gewissermaassen Gegensätze bilden,

insofern als ein Boden, der geneigt ist, grosse Quantitäten einer Säure zu binden, desto geringere Mengen von Alkali zu absorbiren im Stande sein wird und umgekehrt.*)

Von grossem Interesse erschien es mir ferner zu erfahren, ob die Ackererde dem Kali, der Phosphorsäure und dem Ammoniak gegenüber sich so verhält, wie etwa die Thierkohle gegen farbige Flüssigkeiten etc. Es ist nämlich bekannt, dass die Thierkohle in Folge häufiger Verwendung mit der Zeit sich abstumpft und ihre entfärbende Eigenschaft verliert. Ein solches abgebrauchtes Spodium wird auch als geruchentziehendes Agens untauglich, denn die attrahirende Fläche ist inkrustirt durch eine fremde Substanz, welche die unmittelbare Berührung zwischen Kohle und Flüssigkeit verhindert, daher diese letztere unverändert aus dem Filter hervorgeht.

Zur Erörterung dieser Frage wurde die mit Salmiak ausgesättigte Geisenheimer Erde bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet und zerrieben, und wurden 50 Grm. derselben abermals mit 100 Grm. einer 7,2procentigen Salmiaklösung übergossen. Es hat keine Absorption stattgefunden; vielmehr enthielt die abgeflossene Lösung um 0,654 Grm. Salmiak mehr, als die ursprüngliche, was ganz natürlich ist, wenn man bedenkt, dass die mit Salmiak ausgesättigte Erde, vermöge ihrer wasserhaltenden Kraft auch unabsorbirten Salmiak enthielt, welcher nun ausgewaschen wurde. Wäre nun die ausgesättigte Erde von Samiak inkrustirt, so dürfte sie nach Analogie des Spodiums bei einer folgenden Behandlung mit phosphorsaurem Kali weder Phosphorsäure noch Kali aufnehmen. Dieses ist aber durchaus nicht der Fall, die neutrale Lösung von phosphorsaurem Kali wird von der ausgesättigten Erde in der Weise afficirt, dass vom Kali auch nicht eine Spur, von der Phosphorsäure hingegen die normale Menge gebunden wird, ganz so, als wäre mit der Erde gar keine Veränderung vorgenommen worden.

1) 50 Grm. mit Salmiak ausgesättigte Erde wurden mit einer 7,0623 procentigen Phosphorsäure und 6,44 procentigen Kali enthaltenden Flüssigkeit im Verdrängungsrohre behandelt. Es wurden 1,5703 Grm.

*) Aus diesem Grunde scheint es mir, dass bei den bisherigen Absorptionsbestimmungen, die eine Bonitirung zum Zwecke hatten, einseitig verfahren worden ist; da das gleichzeitige Verhalten der Ackererde auch gegen Phosphorsäure, nur selten berücksichtigt wurde. Es kann sehr wohl eine Ackererde geben, die blos eine ganz geringe Aufnahmecapacität für eine Basis besitzt; in desto höherem Grade wird sie aber eine Säure zu binden im Stande sein.

Vorlage nicht, ohne auf wesentliche Vortheile zu verzichten, zu umgehen sei. — In Ermangelung eines passenden Kugelapparates könnte man sich auch mit zwei gekuppelten weithalsigen, mit dem zur Absorption nöthigen Wasser zu beschickenden Kochfläschchen behelfen. Auf dieselben wären dreifach durchbohrte Stopfen aufzusetzen, in deren eine Oeffnung eine geradlinige, genügend in das Sperrwasser eintauchende Glasröhre als Sicherheitsrohr zu stehen käme, während dem eine andere das mit einem passenden Bug versehene Zuleitungsrohr und die dritte das entsprechend gekrümmte Ableitungsrohr aufzunehmen hätte. Das untere Ende des letzteren würde in die Ebene der untern Fläche des Stopfens zu stehen kommen. Dagegen müsste das Zuleitungsrohr in dem ersten (d. h. unmittelbar mit der Vorlage in Verbindung zu setzenden) Kochfläschchen nahezu, aber nicht ganz (etwa bis auf 1 Centimeter) bis zum Niveau des Absorptionswassers, im zweiten Kochfläschchen dagegen bis in's Wasser hinein führen. Hätte auch dieses System von 2 Kochfläschchen, 2 Stopfen und 6 Glasröhren gegenüber dem Kugelapparat den Nachtheil einer weit complicirteren Zusammensetzung, so böte es dafür den Vortheil, dass die nöthigen Bestandtheile in jedem Laboratorium vorräthig wären. Auch könnte das Erwärmen der Flüssigkeit zum Zwecke der Verjagung des Chlors, wobei das Ableitungsrohr des zweiten Kochfläschchens unmittelbar mit einer mit Kalkmilch oder Natronlauge abgesperrten Glasröhre in Verbindung gesetzt werden dürfte, sowie auch das Abwägen derselben direkt in den Kochfläschchen vorgenommen werden. Bei Verwendung eines Kugelapparates dagegen dürfte wohl nur bei der ersten dieser beiden Operationen das Uebergiessen in ein anderes Gefäss zu vermeiden sein und auch das nur dann, wenn man den Kugelapparat in ein geeignetes Bad, etwa von Chlorzinklösung, einsenken wollte. Vielleicht stehe ich aber mit meinem Geschmacke nicht allein da unter den experimentirenden Chemikern, wenn ich alle sog. Bäder aus tropfbaren Flüssigkeiten mit einziger Ausnahme des Wasserbades als Schmierereien bezeichne, von denen man nur im Nothfalle Gebrauch zu machen sich entschliesst.

Will man auf den Kugelapparat und die Vorlage verzichten, so kann man das Entwicklungsgefäss ganz gut direkt in Verbindung setzen mit einer Flasche, der die doppelte Aufgabe zufällt, als Absorptionsgefäss für das Salzsäuregas und als Entwicklungsgefäss für den Apparat von Marsh zu dienen. Ein solcher combinirter Apparat, der an seinem einen Ende das Arsenik als arsenige Säure aufnimmt und, nachdem er

Hören wir vor Allem Knop:*)

»Ueberall beim Kali, bei der Phosphorsäure und bei dem Ammoniak finden wir, dass diese Körper absorbirt werden, wenn eine Substanz zugegen ist, welche eine chemische Verbindung mit einem dieser Körper eingeht. Somit zweifle ich nicht mehr daran, dass die Aufbewahrung dieser Stoffe in der Ackererde auf chemischer Verbindung beruht; allein bei der Einleitung der Absorption stossen wir beim Kali und Ammoniak auf Erscheinungen, die ich aus der chemischen Affinität zu erklären nicht im Stande bin.

Die Phosphorsäure-Absorption halte ich, wie ich schon vor einiger Zeit mich ausgesprochen habe, lediglich für Folge rein chemischer Vorgänge. Handelte es sich beim Kali und Ammoniak lediglich um die Absorption von Aetzkali und Aetzammoniak, so würde man deren Verschwinden aus der Lösung recht gut auch auf chemische Verbindung zurückführen können. Die Thatsache aber, dass die Erden die stärksten Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure von jenen beiden Basen abspalten, verbunden mit der Erscheinung, dass die Erden aus concentrirten Lösungen mehr von den Basen aufnehmen als aus verdünnten und dass sie auch mehr davon aufnehmen, wenn man sie mit grösseren Mengen Lösung desselben Salzgehaltes übergiesst, widerstreitet den Regeln der Chemie. Hätte eine Erde einen bestimmten Säuregrad, so würde dieselbe auch immer dieselbe Menge Base aufnehmen müssen, gleichgültig, ob die Lösung einfacher oder doppelter Concentration ist, und ob man 100 oder 200 CC. derselben Lösung mit ihr in Berührung bringt. Ich glaube man muss den Erden ein Dissociationsvermögen zuschreiben, welches die Trennung der Basen von den Säuren bewerkstelligt, worauf dann die chemische Verbindung erfolgt.«

Dieses Raisonnement steht so ziemlich im Einklange mit den Resultaten, die Knop und Biedermann bei ihrem analytischen Verfahren erhielten. Meine oben mitgetheilten Versuche haben aber die hier gegen die chemische Affinität geltend gemachten Bedenken grösstentheils beseitigt; sie haben dargethan, dass die Aufnahme von Kali und Ammon keine schwankende, sondern bei richtigem Verfahren eine constante ist, ferner dass die Aufnahme von Kali und Ammon genau nach äquivalenten Verhältnissen erfolgt, so z. B. dass man aus der Absorptionsgrösse gegen Kali jene in Bezug auf Ammon berechnen kann; und endlich, dass eine

*) Bonitirung p. 151.

Erde, die einmal mit Ammon ausgesättigt wurde, wohl kein Kali hingegen aber Phosphorsäure in ungeschmälertem Maasse aufzunehmen vermag.

Anderseits überrascht die Entschiedenheit, mit welcher Knop die Phosphorsäure-Absorption für chemische Wirkung erklärt. Zeigt doch die Phosphorsäure-Aufnahme bei seinem Verfahren ganz dieselben Schwankungen wie die Aufnahme von Kali und Ammon.

Knop hat aber noch ein anderes Argument geltend gemacht, auf welches hier reflektirt werden muss, nämlich: »die Thatsache dass das Kali auch aus Verbindungen mit starken Säuren abgetrennt und im Boden zurückgehalten wird.« Aber die Erde trennt ja auch die Phosphorsäure aus ihrer Verbindung mit Kali oder Natron und dennoch steht Knop nicht an, die Aufnahme der Phosphorsäure als chemische Verbindung zu acceptiren. Und endlich wie erklärt Knop die Kaliabsorption dennoch? Indem er der Erde ein »Dissociationsvermögen« zuschreibt. Ich glaube dass das räthselhafte Verhalten der Erde mit dieser Wendung seiner Aufklärung nicht näher gebracht ist. Im Allgemeinen scheinen die Bedenken Knop's zumeist in der Mangelhaftigkeit seiner analytischen Methode begründet; bei dem Verfahren mittelst des Verdrängungsrohres ist die Aufnahme von Phosphorsäure ebenso constant wie jene des Kali und Ammon. Es steht demnach von dieser Seite der Erklärung der Absorption als chemische Wirkung nichts entgegen. Freilich ist hiermit die Sache noch nicht abgethan und können wir die Schwierigkeiten nicht von der Hand weisen, welche der Annahme einer rein chemischen Action dermalen noch entgegenstehen; dahin gehörte namentlich der Umstand, dass die Erde als chemisches Agens nicht gegen alle Säuren und Basen dasselbe Verhalten zeigt wie gegen Phosphorsäure, Kali und Ammon; gleichsam als wohnte ihr eine spontane Wahlfähigkeit inne, welcher gemäss sie gerade jene Stoffe bindet, die zur Ernährung und Erhaltung der ihr anvertrauten Pflanzen unentbehrlich sind. Nicht minder spricht gegen den Chemismus in der Absorption die Thatsache, dass die Erde schwachen Lösungen nicht den ganzen Ammongehalt zu entziehen vermag, obgleich mit dem aufgenommenen Antheil ihr Aussättigungspunkt noch lange nicht erreicht ist.

Im Grossen und Ganzen ist nach alle dem für die Wahrscheinlichkeit des chemischen Vorganges bei der Absorption dennoch viel gewonnen und dürfte der Zeitpunkt nicht mehr ferne sein, in welchem es durch eingehende Studien gelingen wird, die Identität der Absorption mit der chemischen Affinität zur Gewissheit zu erheben.

Analytisches Verfahren.

Wie bereits mitgetheilt, diente zu meinen Versuchen eine durch Phosphorsäure neutralisirte Lösung von kohlensaurem Kali. Führt man diesen Sättigungsprocess quantitativ aus, so ergibt sich die interessante Thatsache, dass für je drei Aequivalente Kali genau zwei Aequivalente Phosphorsäure erforderlich sind, um den Neutralisationspunkt zu erreichen. 32,0116 Grm. chemisch reines zuvor ausgeglühtes kohlensaures Kali, entsprechend 21,821 Grm. Kali, erforderten 100,9 CC. einer 21,673procentigen Phosphorsäure d. i. 21,768 Grm. PO_5. Es sollten sein 21,924 Grm. PO_5.

Dampft man eine solche neutralisirte Lösung zur Syrupdicke ein und stellt sie unter den Exsiccator neben Schwefelsäure, so schiessen in einigen Tagen prachtvolle, stark lichtbrechende Krystalle an (rhombische Domaformen), die auf ihre Zusammensetzung geprüft sich als saures dreibasisch phosphorsaures Kali*) ergaben.

In dem Maasse als das saure Salz auskrystallisirt nimmt die Mutterlauge an alkalischer Reaction zu.

Nach Graham**) soll das neutrale oder halbphosphorsaure Kali die Zusammensetzung $2\,KO, HO, cPO_5$ besitzen; da aber dieser Körper blos in dicker Syrupform bekannt ist, so ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass die Formel der Analogie des bekannten krystallisationsfähigen Natronsalzes von derselben Constitution entnommen ist, sonst wäre die Annahme obiger Formel und die Bestimmung des Constitutionswassers unerklärlich. Meinem unmaassgeblichen Dafürhalten nach scheint die Existenz dieser Verbindung so lange problematisch, als es nicht gelingt dieselbe in festem krystallisirten Zustande darzustellen. Aus demselben Grunde muss es unentschieden bleiben, ob in der obigen neutralen Combination von 3 Kali zu 2 Phosphorsäure, eine chemische Verbindung etwa ein Sesquiphosphat oder ein mechanisches Gemenge vorliegt, obzwar die Neutralisationsversuche von Natron und Ammoniak eklatant dasselbe Verhältniss von 3 Basis zu 2 Phosphorsäure ergaben.

Zur Feststellung dieser Thatsache wurden unbekannte Mengen von chemisch reinem Natroncarbonat und Ammoniak durch Phosphorsäure

*) Gefunden / Theoretisch

	Gefunden	Theoretisch
KO	35,43 %	34,61 %
HO	13,52	13,22
PO_5	51,00	52,17
	99,95	100,00

**) Gmelin, Handbuch d. Chemie 4. Aufl. 2. Bd. p. 29.

neutralisirt und die erhaltene Lösung auf ihren Gehalt an Phosphorsäure. Natron resp. Ammoniak geprüft. Die Analysen ergaben:

Directe Bestimmung		Der gefundenen PO_5 entsprechend die Basis berechnet.	Differenz.
an Basis.	an PO_5		
12,041 % NaO	18,2704 %	11,966 % NaO	+ 0,078 % NaO
3,35 „ NH_4O	5,617 „	3,322 „ NH_4O	+ 0,028 „ NH_4O
21,821 „ KO	21,768 „	21,924 „ KO	− 0,103 „ KO

Die endgiltige Entscheidung dieser Frage ist indess für unsere Zwecke ohne Belang. Für Absorptionsversuche ist eine neutralisirte Lösung von phosphorsaurem Kali sehr bequem, da mit einem Versuche gleichzeitig die Absorptionsgrösse für beide Stoffe ermittelt werden kann, zudem ist der Kaligehalt der Flüssigkeit fast eben so gross, als der der Phosphorsäure; denn $3 \times 47,11 = 141,33$ und $2 \times 71 = 142$ sind sich sehr nahe stehende Werthe.

Wenden wir uns nun der Analyse der durchsickerten Absorptionsflüssigkeit zu. Die Bestimmung der Phosphorsäure unterliegt keiner besonderen Schwierigkeit. Das Titrirverfahren mit Uranacetat führt ebenso rasch als sicher zum Ziele. Jedoch ist hier folgendes zu bedenken. Wenn man eine neutrale Lösung von phosphorsaurem Kali durch Kreidepulver hindurch sickern lässt, so treten die beiden Agentien in Wechselwirkung; es bilden sich dreibasisch phosphorsaurer Kalk und kohlensaures Kali. Das Kalkphosphat ist besonders in frisch gefälltem Zustande in Kali-, Natron- und Ammonsalzen in nicht unbeträchtlicher Menge löslich (beruht ja doch die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure in Superphosphaten auf der Löslichkeit derselben in citronensaurem Ammon.) Es wird daher durch das kohlensaure Kali, sowie durch das im Ueberschusse vorhandene phosphorsaure Kali etwas von dem gebildeten phosphorsauren Kalk gelöst und in der durchsickernden Flüssigkeit auf diese Weise der Gehalt an Phosphorsäure vermehrt. Diese Phosphorsäure also, die in Folge eines secundären Processes in die Lösung gerathen ist, muss eliminirt werden, soll die Absorptionsbestimmung nicht falsch, nicht zu niedrig ausfallen.

Dieses geschieht am einfachsten dadurch, dass man die Flüssigkeit mit Ammon versetzt. Die hierdurch ausgeschiedenen Mengen von phosphorsaurem Kalk sind ziemlich bedeutend, namentlich wenn eine concen-

trirte Lösung von phosphorsaurem Kali angewendet wird. So z. B. lösen 100 CC. einer:

0,495 % PO_5 und 0,473 % KO	enthaltenden Flüssigkeit 0,085 Grm. phosphors. Kalk aus der Erde.
6,411 % PO_5 5,848 % KO	enthaltenden Flüssigkeit 0,254 Grm. phosphors. Kalk aus der Erde.
12,736 % PO_5 11,706 % KO	enthaltenden Flüssigkeit 0,502 Grm. phosphors. Kalk aus der Erde.

Ebenso lösen kohlensaures Kali und Kalihydrat deutlich nachweisbare Mengen von Kalkphosphat auf, während dem das Aetzammoniak blos ganz geringe Spuren des Salzes löst. Versetzt man daher die von der Erde abgeflossene Lösung mit Ammon so scheidet sich das Phosphat in einem breiigen Zustande aus und in der abfiltrirten Lösung kann sodann die Phosphorsäure-Bestimmung vorgenommen werden.

Mehr Schwierigkeit bietet die Kalibestimmung dar, soll dieselbe unbeschadet der Genauigkeit auch rasch ausgeführt werden. Recht genaue Resultate erzielt man allerdings nach dem Verfahren, welches für die Alkalienbestimmung allgemein üblich ist*), jedoch bedarf ihre Ausführung zu viel Zeit. Ich war deshalb bemüht diesem Uebelstande abzuhelfen und möchte nun das folgende Verfahren vorschlagen. Gesetzt den Fall es wäre eine Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure, Chlor- und Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit, in welcher das Kali zu bestimmen wäre, so fügt man zu diesem Behufe zu der möglichst neutralen oder schwach sauren Lösung neutrales essigsaures Bleioxyd in geringem Ueberschusse hinzu und lässt einige Zeit sieden; der Niederschlag, enthaltend Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure, scheidet sich alsdann leicht in grossen Flocken aus. Man setzt nun unbekümmert um den bereits entstandenen Niederschlag Ammon bis zum geringen Vorwalten hinzu, und kocht den Ueberschuss desselben hinweg; es fallen Eisenoxyd und Thonerde. Man fügt nun schliesslich noch kohlensaures Ammoniak hinzu, wodurch Kalk, Magnesia und das im Ueberschusse angewandte Blei ausfällt. Auf diese Weise hat man sämmtliche Körper in einem Niederschlag. Man filtrirt nun, wäscht den Niederschlag mit kohlensaures Ammon enthaltendem Wasser aus, dampft das Gesammtfiltrat unter Zusatz von Salzsäure zur Trockene ein, löst den Salzrückstand in etwas

*) Fresenius, quantitative Analyse 5. Aufl. p. 856.

arsenigen Säure schon bei der ersten Destillation in's Destillat gebracht worden ist.

2. Arsensäure.

Nachdem schon durch einen im reducirten Maassstabe veranstalteten Vorversuch, bei welchem der Kugelapparat die für die Stickstoffbestimmung übliche Capacität nicht überschritt, festgestellt worden, dass Arsensäure bei Gegenwart organischer Substanzen leicht reducirt werde und inner nicht zu langer Zeit zum grösseren Theile in's Destillat gebracht werden könne, wurde der folgende Versuch in dem gewöhnlichen Destillationsapparate ausgeführt. 30 Gramm Waizenmehl, 0,057 Gramm arsensaure Ammon-Magnesia, 100 CC. $^6/_7$ Schwefelsäure, 15 Gramm Kochsalz wurden 1 Stunde und 40 Minuten erhitzt, nach welcher Zeit sich noch 4,2 Gramm Kochsalz im Entwicklungsgefäss vorfanden und die Vorlage blos mit einem schwachen Thau beschlagen sich erzeigte. Der Inhalt des Kugelapparates allein ergab 0,043 Gramm arsensaure Ammon-Magnesia gleich **75,4 %** aller anwesenden Arsensäure.

3. Schwefelarsenik.

Ueber die Einwirkung von Wasser, Schwefelsäure und Salzsäure auf Schwefelarsenik fand ich nebst dem bereits in der geschichtlichen Einleitung Verzeichneten überdies *) angegeben, dass nach Decourdemanche sich etwas Schwefelwasserstoff entwickle und eine Spur arsenige Säure löse, wenn Auripigment mit Wasser gekocht werde, ferner dass Salzsäure und Schwefelsäure diese Wirkung begünstigten. Salzsäure zersetze es nur schwierig und in der Vorlage finde eine Wiederbildung von Schwefelarsen statt. Vitriolöl wirke heftiger als auf Realgar (unter Bildung von schwefeliger Säure und arseniger Säure).

Auch hier wurden Versuche mit einem kleinen Apparat vorausgeschickt, wobei indess die organische Substanz weggelassen wurde. Es erzeigte sich, dass nur bei relativ sehr bedeutenden Mengen von Schwefelarsen eine Wiederbildung in dem Verbindungsrohr zwischen Entwicklungsgefäss und Vorlage stattfindet.

Versuch 1. Zu einem Ei im Gewichte von 36,3 Gramm wurden gesetzt 0,0736 Gramm durch Fällung erhaltenes Schwefelarsen in 3 Stücken und 52,5 CC. Schwefelsäure. Wenn nun auch die 3 Stücke Schwefelarsenik wegen der ähnlichen Farbe zuerst übersehen worden wären, so hätten sie doch nachher auf erfolgten Zusatz von Schwefelsäure sofort

*) Gmelin, Handbuch der Chemie, 5. Aufl., II, p. 687.

destillirten Wassers auf das ursprüngliche Gewicht. Man filtrirt nun und wägt von dem Filtrate einen Theil zur Bestimmung der Phosphorsäure ab, wägt nun eine zweite Portion und dampft die Flüssigkeit in einer vorher gewogenen Platinschale zur Trockene und glüht gelinde. Es entweicht hiebei unter Schäumen das chemisch gebundene Wasser und die Humussubstanz wird verbrannt. Man erhält schliesslich einen Salzrückstand der gewogen wird. Kennt man nun die Menge der durchgeflossenen Lösung, so berechnet man den Salzgehalt auf diese Menge, ebenso die Phosphorsäure, welche von dem ersteren in Abzug gebracht den Kaligehalt ergibt.

Das Erhitzen des Salzrückstandes soll bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden, da sonst Kohlenpartikelchen vom geschmolzenen Kalisalz umhüllt werden und die Masse immer braun gefärbt bleibt, wohingegen beim vorsichtigen Glühen die Masse einen schwachen gräulichen Schimmer annimmt. Dieses indirecte Verfahren mit der oben beschriebenen Bleiacetat-Methode verglichen ergab folgende Zahlenwerthe.

Indirecte Methode.	Bleiacetat-Methode.
11,40 % Kali	11,28 % Kali
4,23 „ „	4,32 „ „
3,79 „ „	3,82 „ „

Die Anwendung von salpetersaurem Ammon zur rascheren und leichteren Verbrennung der Humussubstanzen scheint sich auf den ersten Blick nicht zu empfehlen, da die Absorptionsflüssigkeit in der Regel alkalisch reagirt und mithin der Bildung von salpeter- und salpetrigsaurem Salze jede Gelegenheit geboten ist. Nichts destoweniger lehrte der Erfolg, dass die Verbrennung ungleich rascher und vollständig von statten ging; es blieb eine blendend weisse Salzmasse in der Schale, die wenn sie bis zur schwachen Rothglühhitze erhitzt wird, blos eine ganz geringe Menge von salpetrigsaurem Kali enthält. So z. B. ergab eine Bestimmung ohne Anwendung von salpetersaurem Ammon 3,64 % Kali, bei Zuhülfenahme von salpetersaurem Ammon hingegen 3,79 % Kali.

Mittelst dieses indirecten Verfahrens gelang es mir mit Bequemlichkeit vier Kali- und vier Phosphorsäure-Bestimmungen in einem Tage auszuführen.

Ich erlaube mir nun die Art und Weise, wie ich die Berechnung der Absorption auszuführen pflege, hier folgen zu lassen.

Nehmen wir den Fall an, dass die zur Absorptionsbestimmung verwendete Lösung 10 % Kali und 10 % Phosphorsäure enthielte, dass ferner 100 Grm. dieser Lösung durch 50 Grm. Erde durchsickert wären und dass die Menge der durchgesickerten Flüssigkeit, welche in der vorher gewogenen Vorlage sich ansammelte, 80 Grm. betrüge. Es verbleiben mithin im Rohre 20 Grm. Flüssigkeit.

Das die 80 Grm. Lösung enthaltende Kölbchen wird nun auf eine Wage gebracht und genau tarirt, die Flüssigkeit mit Ammon versetzt und sammt dem Niederschlage gekocht. Nach dem Erkalten bringt man wieder auf die Wage, completirt mit destillirtem Wasser auf das urspüngliche Gewicht und filtrirt schliesslich ab. Das Filtrat wird in 3 Theile getheilt, der erste Theil dient zur Phosphorsäure-Bestimmung, der zweite Theil für die Kalibestimmung und der dritte Theil wird für eventuelle Fälle falls die eine oder andere Bestimmung missglücken sollte, aufbewahrt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wird der erste genau gewogene Antheil der Lösung beiläufig auf 0,3 — 0,4 % verdünnt und in 50 CC. mittelst Uranacetats eine genaue Bestimmung vorgenommen. Man berechnet aus dem hierbei erzielten Resultate die Menge Phosphorsäure, die in den 80 Grm. der durchgeflossenen Lösung enthalten ist. Es wären dies z. B. 6,5 Grm. Phosphorsäure. Man berechnet ferner die Menge der Phosphorsäure, die in 80 Grm. der ursprünglich angewandten Lösung enthalten war, das sind 8 Gramme, das fehlende drückt die Ziffer der Absorptionsgrösse aus, also 8 — 6,5 = 1,5 Grm. Phosphorsäure-Absorption.

Der zweite Antheil der Flüssigkeit, dem Gewichte nach genau gekannt, wird unter Zusatz einiger Tropfen von salpetersaurem Ammon in einer gewogenen Platinschale zur Trockene gebracht, hernach vorsichtig mittels eines ganz kleinen Flämmchens frei erhitzt. Es entweichen hierbei unter starkem Aufschäumen (ohne zu spritzen) Wasserdämpfe bis schliesslich, wenn die Temperatur genügend hoch gestiegen ist, die Kohle ohne jeglichen Verlust ganz ruhig abbrennt. Wenn man nun mit der Temperatur bis zur schwachen Rothgluth gestiegen ist, so dass die Salzmasse an den Rändern zu schmelzen anfing, bedeckt man die Schale mit einer dünnen Glasplatte, lässt sie im Exsiccator erkalten und wägt. Aus dem erhaltenen Gewicht berechnet man den Salzgehalt auf die durchgeflossene Menge (80 Grm.) der Lösung. Es wären dies z. B. 13 Grm. Zieht man

hiervon die oben gefundenen 6,5 Grm. Phosphorsäure ab, so bleiben 6,5 Grm. Kali, welche ihrerseits von derjenigen Menge in Abzug gebracht werden, die in 80 Grm. ursprünglich angewandter Lösung enthalten war. Es resultirt nun für die Kaliabsorption 8 — 6,5 = 1,5 Grm. Kali.

Ueber quantitative Bestimmung des Lithiums mit dem Spectral-Apparat.

Von

H. Ballmann.

In Comptes rend. **78**, 1022 (diese Zeitschr. **13**, 314) ist von Truchot eine Methode angegeben, den Lithiumgehalt einer Lösung durch Vergleichung der Intensität und Dauer der Linie Li_α mit Lösungen von verschiedenem bekannten Gehalt zu bestimmen.

Mit Untersuchung verschiedener thierischer Flüssigkeiten auf die Menge des Lithiums beschäftigt, sah ich mich nach einer Methode um, die geeignet wäre für quantitative Bestimmungen zu dienen. Ich prüfte darum den von Truchot vorgeschlagenen Weg, gelangte aber zur Ueberzeugung, dass die Methode unverlässlich und mit grössern Fehlern behaftet ist, als sie vom Verfasser angegeben werden.

Die Vergleichung der Intensitäten kann zum Zweck einer nur einigermaassen brauchbaren Bestimmung nicht benutzt werden, weil die Eindrücke nach einander, somit nur aus der Erinnerung vergleichbar sind, so dass nur bei grossen Differenzen im Lithiumgehalt der Unterschied der Intensitäten mit Sicherheit festzustellen ist. Die gleichzeitige (direkte) Vergleichung mit einem andern Lithiumspectrum scheitert an der Schwierigkeit, eine Einrichtung zu treffen, dass die beiden über einander erscheinenden Linien (α) in demselben Momente in ihrer höchsten, für die Vergleichung bestgeeigneten Intensität aufglühn.

Auch die Dauer der Lichtemission ist kein verlässliches Maass, indem dieselbe, wie mich zahlreiche, sehr sorgfältig ausgeführte Vergleiche überzeugten, oft sogar bei derselben Lösung verschieden ausfällt.

Zu befriedigenderen Resultaten gelangt man nach der in Nachstehendem von mir beschriebenen Extinctionsmethode, die ich im Laboratorium des Herrn Prof. K. B. Hofmann auszuführen Gelegenheit fand.

Die Methode beruht auf dem Verschwinden der Linie Li_α bei einer gewissen für dieselbe Lithiummenge ziemlich gleich bleibenden und durch den Versuch leicht zu ermittelnden Verdünnung. — Wird nämlich eine Lösung von Lithiumchlorid nach und nach mit gemessenen Mengen Wasser verdünnt, so erlischt schliesslich bei einer gewissen Grenze Li_α im Spectralapparat. Theoretisch sollte diese Grenze bei derselben Lithiummenge und dem gleichen Wassergehalt constant bleiben, in der That schwankt sie aber, obgleich innerhalb geringer Breite. — Hat man einmal die Grenzlösung, bei der die Linie α erlischt, für eine bestimmte Menge LiCl z. B. 0,001 Gramm durch Versuch festgestellt, so kann man auf Grund dieser Daten auch in einer andern Lösung von beliebigem Gehalt das Lithium quantitativ bestimmen. Die Bestimmung ist gleichsam eine Titrirung, bei welcher die bereitete Grenzlösung die bekannte Vergleichsgrösse abgibt, während das Auslöschen der Linie Li_α als Grenzreaction benützt wird.

Zur Feststellung der Grenzflüssigkeit, welche als Basis für weitere Bestimmungen zu dienen hatte, wurden 50 CC. einer Lösung von LiCl (0,040 im Liter) nach und nach auf 1115 CC. verdünnt. Li_α war noch deutlich sichtbar. Um die Grenze rascher und mit Anwendung geringerer Wassermengen zu erreichen, wurden 10 CC. mittelst Bürette genau abgemessen und weiter verdünnt. Bis zum Verschwinden der Linie waren dazu 50 CC. nöthig, somit die 10 CC. auf 60 CC. verdünnt worden. Die gesammten 1115 CC. hätten hiernach auf $\frac{115 \times 60}{10} = 6690$ CC. verdünnt werden müssen. In den angewendeten 50 CC. der ursprünglichen Lösung waren 0,002 Gr. LiCl enthalten, wonach die Grenzlösung für 1 Milligr. LiCl : **3345** CC. Wasser betrüge, d. h. verdünnt man eine Lithiumchloridlösung von beliebigem Gehalt bis zum Verschwinden von Li_α, so ist in je 3345 CC. dieser verdünnten Lösung 1 Milligr. des Salzes enthalten.

Zur Controle wurde der folgende Versuch gemacht: für 10 CC. der Lösung (0,0004 Grm. LiCl haltend) liegt die nach der obigen Grenzlösung berechnete Verdünnungsgrenze bei $\frac{3345 \times 0{,}0004}{0{,}001} = \mathbf{1338}$ CC. — Auf 1320 CC. verdünnt, war Li_α noch deutlich sichtbar, bei 1340 unter 3 Versuchen einmal gar nicht, zweimal noch eben wahrnehmbar. Bei 1360 CC. gelang es bei wiederholten Versuchen nicht mehr Li_α zu sehen. Die gefundene Grenze liegt also bei 1340 CC. (höchstens 1350 CC.)

was der berechneten (1338) sehr nahe kommt. Es wurden nur 12 CC. mehr verbraucht, somit um 0,000003 Grm. Li Cl (0,3 Milligr. per Liter) zuviel gefunden. Da die Intensität von Li_{α}, besonders bei bereits starken Verdünnungen, bei weiterm Wasserzusatz nur allmählich abnimmt, so darf man nicht etwa nach Gutdünken schon abbrechen, wenn die Linie nur noch «sehr schwach» scheint, sondern muss die Verdünnung bis zum gänzlichen Auslöschen fortsetzen.

Der bei diesen Untersuchungen benützte Spectralapparat (Steinheil mit 5 zusammengekitteten Prismen) zeigte unter den im nachstehenden angegebenen Umständen noch 0,001 Grm. Li Cl in 3345 CC.*) — Da ein Tropfen im Mittel 0,0214 Grm. wog, so enthielt er $^1/_{157886}$ Milligramm Li Cl.

Das Gelingen der Analyse verlangt die Beobachtung einiger Cautelen, die hier angegeben werden sollen.

Der Brenner wird so vor den nicht zu engen Spalt des Spectralapparates gestellt, dass die Mitte der Flamme denselben deckt und dann der Brenner sowohl als der Spectralapparat in dieser gegenseitigen Stellung fixirt. Nun ermittelt man, in welcher Höhe die Platinspirale in die Flamme eingebracht werden muss, damit überhaupt noch sehr kleine Lithiummengen wahrgenommen werden können. In dieser Höhe wird der zum Halten des Glasröhrchens (beziehungsweise der Spirale) bestimmte Arm des Bunsen'schen Stativ's durch ein entsprechend langes, eingeschobenes Röhrenstück dauernd erhalten. Damit die Spirale auch in der Horizontalebene stets in den gleichen Raum der Flamme (gleich tief) gelange, muss auch das sie tragende Stativ in der entsprechenden Entfernung vom Brenner unverrückbar aufgestellt werden.

Die Platinspirale, die nicht conisch sein soll, kann man sich leicht in der Art anfertigen, dass man auf einer Schraubenspindel, deren Cylinder 2 — 2,5^{mm} stark ist, einen mittelfeinen Platindraht, der an einem Ende in ein Glasröhrchen eingeschmolzen ist, mit dem andern fest in die Schraubenwindungen aufwickelt und aus der so entstandenen Schraubenmutter die Spindel herausschraubt. Die erhaltene, in allen Theilen gleichweite Spirale wird in der Richtung ihrer Achse zusammengedrückt und stellt einen kleinen Hohlcylinder vor. Da die Spirale durch häufiges Glühn sich verlängert, so muss ihre Länge vor dem Gebrauch gemessen

*) Uebung und wohl auch individuelle Reizempfindlichkeit für Strahlen von der Wellenlänge Li_{α} kommen ausser dem Apparat und der Temperatur der Flamme bei der Grenzbestimmung in's Spiel.

und während der Versuche constant erhalten werden. Die bei diesen Versuchen verwendete Spirale hatte 6 Windungen mit einem Durchmesser von $2{,}5^{mm}$ und maass in der Längsachse $3{,}5^{mm}$.

Beim Eintauchen der Spirale in die Flüssigkeit, darf nur diese selbst nicht auch der übrige Draht mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Auf diese Art zieht sie einen innen gleich grossen Tropfen. Hat die Spirale den Tropfen gefasst, der sie innerhalb aller Windungen ausfüllen muss, so wird sie sorgfältig, an den Stativhalter gesteckt, der Flamme soweit genähert, dass das Wasser ganz allmählich verdunstet, was nach einigen Versuchen leicht gefunden ist. Nähert man eine gleiche Spirale mit sehr verdünnter Kochsalzlösung der Flamme, so wird bei einer gewissen Distanz der äusserste Saum derselben, der sonst kaum sichtbar ist, schwach gelblich gefärbt. Diese Annäherung wäre bereits zu gross.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass es die Arbeit wesentlich erleichtert und abkürzt, wenn man nicht die ganze Probe bis zur Grenze verdünnt, da schon bei einem geringen Lithiumgehalt zur Verdünnung viele Liter Wasser nöthig wären und das gründliche Durchschütteln nach jedesmaliger Verdünnung sehr bald unmöglich würde. Man verdünnt die ganze Probe nur etwa auf $^1/_2$ oder 1 Liter und nimmt zu weitern Verdünnungen eine mit einer Bürette genau gemessene Menge von 15 — 30 CC., die man bei reichlichem Lithiumgehalt nach einer weitern Verdünnung eventuell noch ein oder mehrmal fractioniren kann.

Sollen Aschen, Erden, lithiumhaltige Wasser nach dieser Methode untersucht werden, so muss vorher das Lithium stets, wenn dies nicht schon von vornherein der Fall ist, durch Behandlung mit Salzsäure oder Königswasser in die Chlorverbindung übergeführt werden.

Schliesslich folgen als analytischer Beleg für die Brauchbarkeit der Methode noch drei Bestimmungen, die einerseits das genaueste, andrerseits das ungenaueste Resultat, das durch diese Methode erzielt wird, repräsentiren sollen.

I. 80 CC. einer Lösung von 40 Milligr. Li Cl im Liter wurden auf 1500 CC. verdünnt, hiervon 40 CC. mittelst Mohr'scher Bürette abgemessen und weiter verdünnt. Bei 290 CC. verschwand die Linie. Wenn also 40 CC. auf 290 verdünnt werden mussten, so würde dies bei 1500 CC. einer Verdünnung auf 10875 CC. entsprechen. Dieselbe würde somit $\frac{10875 \times 0{,}001}{3345} = $ **0,0032** Gramm enthalten.

In der That enthalten auch 80 CC. einer Lösung von 40 Milligr. im Liter **0,0032** Gramm. In diesem Falle stimmen beide Zahlen vollkommen.

II. 25 CC. der obigen Lösung wurden auf 1250 CC. verdünnt, hiervon 45 CC. mit der Bürette abgenommen und bis zur Erreichung der Grenze auf 125 CC. verdünnt, somit 1250 CC. auf 3472 CC., daraus berechnet sich ein Chlorlithiumgehalt von $\frac{3472 \times 0{,}001}{3345} =$ **0,0013** Gramm, während thatsächlich nur 0,001 Gramm enthalten war.

III. 15 CC. mit einem Gehalt von 0,0006 Grm. Li Cl wurden auf 900 CC., hiervon 30 CC. auf 60 verdünnt, was für die gesammten 900 CC. einer Verdünnung auf 2100 CC. gleich kommt. Hieraus berechnet sich die darin (beziehungsweise in den ursprünglichen 15 CC.) enthaltene Chlorlithiummenge auf $\frac{2100 \times 0{,}001}{3345} = 0{,}00063$ Grm. also um 0,00003 Gramm zuviel.

Ist gleichzeitig $ЄaCl_2$ in der Lösung, so wird dadurch die Bestimmung unsicher gemacht, indem die gegen Ende des Versuches sehr schwach werdende Linie Li_α durch die rothe Calciumlinie, die in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie C steht, überstrahlt wird. Man erhält regelmässig zu kleine Zahlen.

Nach dieser Methode lassen sich natürlich auch noch andre Metalle, welche charakteristische Spectren geben, quantitativ bestimmen. Für $Tl_2 ЄΘ_3$ fand ich beispielsweise, dass 1 Milligrm. dieses Salzes in 200 CC. Wasser gelöst im Spectralapparate noch eben wahrnehmbar ist.

Graz, 15. April 1875.

Ueber Bestimmung der Phosphorsäure in den importirten Guanosorten.

Von

Dr. C. Schumann.

In dieser Zeitschrift **12**, 1 ist von Dr. C. Gilbert empfohlen worden, bei der Bestimmung der Phosphorsäure in den importirten Guanosorten, um beim Glühen zur Zerstörung der organischen Substanz die

neutralisirt und die erhaltene Lösung auf ihren Gehalt an Phosphorsäure, Natron resp. Ammoniak geprüft. Die Analysen ergaben:

Directe Bestimmung		Der gefundenen PO_5 entsprechend die Basis berechnet.	Differenz.
an Basis.	an PO_5		
12,041 % NaO	18,2704 %	11,966 % NaO	+ 0,078 % NaO
3,35 „ NH_4O	5,617 „	3,322 „ NH_4O	+ 0,028 „ NH_4O
21,821 „ KO	21,768 „	21,924 „ KO	— 0,103 „ KO

Die endgiltige Entscheidung dieser Frage ist indess für unsere Zwecke ohne Belang. Für Absorptionsversuche ist eine neutralisirte Lösung von phosphorsaurem Kali sehr bequem, da mit einem Versuche gleichzeitig die Absorptionsgrösse für beide Stoffe ermittelt werden kann, zudem ist der Kaligehalt der Flüssigkeit fast eben so gross, als der der Phosphorsäure; denn $3 \times 47{,}11 = 141{,}33$ und $2 \times 71 = 142$ sind sich sehr nahe stehende Werthe.

Wenden wir uns nun der Analyse der durchsickerten Absorptionsflüssigkeit zu. Die Bestimmung der Phosphorsäure unterliegt keiner besonderen Schwierigkeit. Das Titrirverfahren mit Uranacetat führt ebenso rasch als sicher zum Ziele. Jedoch ist hier folgendes zu bedenken. Wenn man eine neutrale Lösung von phosphorsaurem Kali durch Kreidepulver hindurch sickern lässt, so treten die beiden Agentien in Wechselwirkung; es bilden sich dreibasisch phosphorsaurer Kalk und kohlensaures Kali. Das Kalkphosphat ist besonders in frisch gefälltem Zustande in Kali-, Natron- und Ammonsalzen in nicht unbeträchtlicher Menge löslich (beruht ja doch die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure in Superphosphaten auf der Löslichkeit derselben in citronensaurem Ammon.) Es wird daher durch das kohlensaure Kali, sowie durch das im Ueberschusse vorhandene phosphorsaure Kali etwas von dem gebildeten phosphorsauren Kalk gelöst und in der durchsickernden Flüssigkeit auf diese Weise der Gehalt an Phosphorsäure vermehrt. Diese Phosphorsäure also, die in Folge eines secundären Processes in die Lösung gerathen ist, muss eliminirt werden, soll die Absorptionsbestimmung nicht falsch, nicht zu niedrig ausfallen.

Dieses geschieht am einfachsten dadurch, dass man die Flüssigkeit mit Ammon versetzt. Die hierdurch ausgeschiedenen Mengen von phosphorsaurem Kalk sind ziemlich bedeutend, namentlich wenn eine concen-

trirte Lösung von phosphorsaurem Kali angewendet wird. So z. B. lösen 100 CC. einer:

0,495 % PO_5 und 0,473 % KO	enthaltenden Flüssigkeit 0,085 Grm. phosphors. Kalk aus der Erde.
6,411 % PO_5 5,848 % KO	enthaltenden Flüssigkeit 0,254 Grm. phosphors. Kalk aus der Erde.
12,736 % PO_5 11,706 % KO	enthaltenden Flüssigkeit 0,502 Grm. phosphors. Kalk aus der Erde.

Ebenso lösen kohlensaures Kali und Kalihydrat deutlich nachweisbare Mengen von Kalkphosphat auf, während dem das Aetzammoniak blos ganz geringe Spuren des Salzes löst. Versetzt man daher die von der Erde abgeflossene Lösung mit Ammon so scheidet sich das Phosphat in einem breiigen Zustande aus und in der abfiltrirten Lösung kann sodann die Phosphorsäure-Bestimmung vorgenommen werden.

Mehr Schwierigkeit bietet die Kalibestimmung dar, soll dieselbe unbeschadet der Genauigkeit auch rasch ausgeführt werden. Recht genaue Resultate erzielt man allerdings nach dem Verfahren, welches für die Alkalienbestimmung allgemein üblich ist*), jedoch bedarf ihre Ausführung zu viel Zeit. Ich war deshalb bemüht diesem Uebelstande abzuhelfen und möchte nun das folgende Verfahren vorschlagen. Gesetzt den Fall es wäre eine Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure, Chlor- und Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit, in welcher das Kali zu bestimmen wäre, so fügt man zu diesem Behufe zu der möglichst neutralen oder schwach sauren Lösung neutrales essigsaures Bleioxyd in geringem Ueberschusse hinzu und lässt einige Zeit sieden; der Niederschlag, enthaltend Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure, scheidet sich alsdann leicht in grossen Flocken aus. Man setzt nun unbekümmert um den bereits entstandenen Niederschlag Ammon bis zum geringen Vorwalten hinzu, und kocht den Ueberschuss desselben hinweg; es fallen Eisenoxyd und Thonerde. Man fügt nun schliesslich noch kohlensaures Ammoniak hinzu, wodurch Kalk, Magnesia und das im Ueberschusse angewandte Blei ausfällt. Auf diese Weise hat man sämmtliche Körper in einem Niederschlag. Man filtrirt nun, wäscht den Niederschlag mit kohlensaures Ammon enthaltendem Wasser aus, dampft das Gesammtfiltrat unter Zusatz von Salzsäure zur Trockene ein, löst den Salzrückstand in etwas

*) Fresenius, quantitative Analyse 5. Aufl. p. 856.

destillirtem Wasser auf und erhält eine Lösung, die durch ausgeschiedenes Chlorblei ein wenig getrübt erscheint, durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zu der trüben Lösung können die letzten Bleireste abgeschieden werden. Man filtrirt davon ab, verdampft die klare Lösung zur Trockene, glüht den Salzrückstand gelinde und bestimmt das Gewicht des Chlorkaliums. Das so erhaltene Product löst sich nach einem einmaligen Reinigen vollkommen klar in Wasser.

Anstatt des essigsauren Bleies kann auch mit Vortheil Kalkmilch angewendet werden; im übrigen verfährt man genau so wie es beim Bleiacetat angegeben wurde.

In anderthalb Tagen ist eine solche Bestimmung beendet. Den Grad ihrer Genauigkeit ergibt die folgende Zusammenstellung.

Substanz.	Altes	Blei-acetat-	Kalk-milch-
	Verfahren.		
1,116 Gr. chem. reine Krystalle von $KO, 2HO, PO_5$ enthaltend 34,61 % Kali wurden gelöst und mit einem grossen Ueberschuss von $Ca\,Cl$ und $Fe_2\,Cl_3$ versetzt und in dieser Mischung die Kalibestimmung vorgenommen	% Kali 34,42	% Kali 34,72	% Kali 34,70
Absorptionsflüssigkeit nachdem sie die Erde passirte	—	0,4088	0,4038
Kalisuperphosphat Nr. 1	7,391	7,679	7,605
„ „ 2	0,376	—	0,363
Absorptionsflüssigkeit	0,2943 *)	0,2902	—

Diese beiden zuletzt genannten Methoden eignen sich namentlich für Kalibestimmungen in Dünger, Ackererden, Aschen etc. Bei der von mir angewandten Absorptionsflüssigkeit kann das Kali noch rascher bestimmt werden. Die von der Erde abfliessende Lösung enthält nämlich neben dem Kali nur noch Kalk, Phosphorsäure und Humussubstanz, von welcher die Lösung ganz dunkelbraun gefärbt erscheint. Sie wird daher sammt dem Gefässe in dem sie sich befindet vorerst genau tarirt, hernach mit Ammon versetzt, es fällt der phosphorsaure Kalk, man kocht den Ueberschuss des Ammoniaks hinweg und lässt das Kölbchen sammt seinem Inhalte erkalten, bringt auf die Wage und ergänzt genau mittels

*) Als Kaliumplatinchlorid bestimmt.

destillirten Wassers auf das ursprüngliche Gewicht. Man filtrirt nun und wägt von dem Filtrate einen Theil zur Bestimmung der Phosphorsäure ab, wägt nun eine zweite Portion und dampft die Flüssigkeit in einer vorher gewogenen Platinschale zur Trockene und glüht gelinde. Es entweicht hiebei unter Schäumen das chemisch gebundene Wasser und die Humussubstanz wird verbrannt. Man erhält schliesslich einen Salzrückstand der gewogen wird. Kennt man nun die Menge der durchgeflossenen Lösung, so berechnet man den Salzgehalt auf diese Menge, ebenso die Phosphorsäure, welche von dem ersteren in Abzug gebracht den Kaligehalt ergibt.

Das Erhitzen des Salzrückstandes soll bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden, da sonst Kohlenpartikelchen vom geschmolzenen Kalisalz umhüllt werden und die Masse immer braun gefärbt bleibt, wohingegen beim vorsichtigen Glühen die Masse einen schwachen gräulichen Schimmer annimmt. Dieses indirecte Verfahren mit der oben beschriebenen Bleiacetat-Methode verglichen ergab folgende Zahlenwerthe.

Indirecte Methode.	Bleiacetat-Methode.
11,40 % Kali	11,28 % Kali
4,23 " "	4,32 " "
3,79 " "	3,82 " "

Die Anwendung von salpetersaurem Ammon zur rascheren und leichteren Verbrennung der Humussubstanzen scheint sich auf den ersten Blick nicht zu empfehlen, da die Absorptionsflüssigkeit in der Regel alkalisch reagirt und mithin der Bildung von salpeter- und salpetrigsaurem Salze jede Gelegenheit geboten ist. Nichts destoweniger lehrte der Erfolg, dass die Verbrennung ungleich rascher und vollständig von statten ging; es blieb eine blendend weisse Salzmasse in der Schale, die wenn sie bis zur schwachen Rothglühhitze erhitzt wird, blos eine ganz geringe Menge von salpetrigsaurem Kali enthält. So z. B. ergab eine Bestimmung ohne Anwendung von salpetersaurem Ammon 3,64 % Kali, bei Zuhülfenahme von salpetersaurem Ammon hingegen 3,79 % Kali.

Mittelst dieses indirecten Verfahrens gelang es mir mit Bequemlichkeit vier Kali- und vier Phosphorsäure-Bestimmungen in einem Tage auszuführen.

Ich erlaube mir nun die Art und Weise, wie ich die Berechnung der Absorption auszuführen pflege, hier folgen zu lassen.

Nehmen wir den Fall an, dass die zur Absorptionsbestimmung verwendete Lösung 10% Kali und 10% Phosphorsäure enthielte, dass ferner 100 Grm. dieser Lösung durch 50 Grm. Erde durchsickert wären und dass die Menge der durchgesickerten Flüssigkeit, welche in der vorher gewogenen Vorlage sich ansammelte, 80 Grm. betrüge. Es verbleiben mithin im Rohre 20 Grm. Flüssigkeit.

Das die 80 Grm. Lösung enthaltende Kölbchen wird nun auf eine Wage gebracht und genau tarirt, die Flüssigkeit mit Ammon versetzt und sammt dem Niederschlage gekocht. Nach dem Erkalten bringt man wieder auf die Wage, completirt mit destillirtem Wasser auf das urspüngliche Gewicht und filtrirt schliesslich ab. Das Filtrat wird in 3 Theile getheilt, der erste Theil dient zur Phosphorsäure-Bestimmung, der zweite Theil für die Kalibestimmung und der dritte Theil wird für eventuelle Fälle falls die eine oder andere Bestimmung missglücken sollte, aufbewahrt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wird der erste genau gewogene Antheil der Lösung beiläufig auf 0,3 — 0,4% verdünnt und in 50 CC. mittelst Uranacetats eine genaue Bestimmung vorgenommen. Man berechnet aus dem hierbei erzielten Resultate die Menge Phosphorsäure, die in den 80 Grm. der durchgeflossenen Lösung enthalten ist. Es wären dies z. B. 6,5 Grm. Phosphorsäure. Man berechnet ferner die Menge der Phosphorsäure, die in 80 Grm. der ursprünglich angewandten Lösung enthalten war, das sind 8 Gramme, das fehlende drückt die Ziffer der Absorptionsgrösse aus, also 8 — 6,5 = 1,5 Grm. Phosphorsäure-Absorption.

Der zweite Antheil der Flüssigkeit, dem Gewichte nach genau gekannt, wird unter Zusatz einiger Tropfen von salpetersaurem Ammon in einer gewogenen Platinschale zur Trockene gebracht, hernach vorsichtig mittels eines ganz kleinen Flämmchens frei erhitzt. Es entweichen hierbei unter starkem Aufschäumen (ohne zu spritzen) Wasserdämpfe bis schliesslich, wenn die Temperatur genügend hoch gestiegen ist, die Kohle ohne jeglichen Verlust ganz ruhig abbrennt. Wenn man nun mit der Temperatur bis zur schwachen Rothgluth gestiegen ist, so dass die Salzmasse an den Rändern zu schmelzen anfing, bedeckt man die Schale mit einer dünnen Glasplatte, lässt sie im Exsiccator erkalten und wägt. Aus dem erhaltenen Gewicht berechnet man den Salzgehalt auf die durchgeflossene Menge (80 Grm.) der Lösung. Es wären dies z. B. 13 Grm. Zieht man

hiervon die oben gefundenen 6,5 Grm. Phosphorsäure ab, so bleiben 6,5 Grm. Kali, welche ihrerseits von derjenigen Menge in Abzug gebracht werden, die in 80 Grm. ursprünglich angewandter Lösung enthalten war. Es resultirt nun für die Kaliabsorption 8 — 6,5 = 1,5 Grm. Kali.

Ueber quantitative Bestimmung des Lithiums mit dem Spectral-Apparat.

Von

H. Ballmann.

In Comptes rend. **78**, 1022 (diese Zeitschr. **13**, 314) ist von Truchot eine Methode angegeben, den Lithiumgehalt einer Lösung durch Vergleichung der Intensität und Dauer der Linie Li_α mit Lösungen von verschiedenem bekannten Gehalt zu bestimmen.

Mit Untersuchung verschiedener thierischer Flüssigkeiten auf die Menge des Lithiums beschäftigt, sah ich mich nach einer Methode um, die geeignet wäre für quantitative Bestimmungen zu dienen. Ich prüfte darum den von Truchot vorgeschlagenen Weg, gelangte aber zur Ueberzeugung, dass die Methode unverlässlich und mit grössern Fehlern behaftet ist, als sie vom Verfasser angegeben werden.

Die Vergleichung der Intensitäten kann zum Zweck einer nur einigermaassen brauchbaren Bestimmung nicht benutzt werden, weil die Eindrücke nach einander, somit nur aus der Erinnerung vergleichbar sind, so dass nur bei grossen Differenzen im Lithiumgehalt der Unterschied der Intensitäten mit Sicherheit festzustellen ist. Die gleichzeitige (direkte) Vergleichung mit einem andern Lithiumspectrum scheitert an der Schwierigkeit, eine Einrichtung zu treffen, dass die beiden über einander erscheinenden Linien (α) in demselben Momente in ihrer höchsten, für die Vergleichung bestgeeigneten Intensität aufglühn.

Auch die Dauer der Lichtemission ist kein verlässliches Maass, indem dieselbe, wie mich zahlreiche, sehr sorgfältig ausgeführte Vergleiche überzeugten, oft sogar bei derselben Lösung verschieden ausfällt.

Zu befriedigenderen Resultaten gelangt man nach der in Nachstehendem von mir beschriebenen Extinctionsmethode, die ich im Laboratorium des Herrn Prof. K. B. Hofmann auszuführen Gelegenheit fand.

Die Methode beruht auf dem Verschwinden der Linie Li_{α} bei einer gewissen für dieselbe Lithiummenge ziemlich gleich bleibenden und durch den Versuch leicht zu ermittelnden Verdünnung. — Wird nämlich eine Lösung von Lithiumchlorid nach und nach mit gemessenen Mengen Wasser verdünnt, so erlischt schliesslich bei einer gewissen Grenze Li_{α} im Spectralapparat. Theoretisch sollte diese Grenze bei derselben Lithiummenge und dem gleichen Wassergehalt constant bleiben, in der That schwankt sie aber, obgleich innerhalb geringer Breite. — Hat man einmal die Grenzlösung, bei der die Linie α erlischt, für eine bestimmte Menge Li Cl z. B. 0,001 Gramm durch Versuch festgestellt, so kann man auf Grund dieser Daten auch in einer andern Lösung von beliebigem Gehalt das Lithium quantitativ bestimmen. Die Bestimmung ist gleichsam eine Titrirung, bei welcher die bereitete Grenzlösung die bekannte Vergleichsgrösse abgibt, während das Auslöschen der Linie Li_{α} als Grenzreaction benützt wird.

Zur Feststellung der Grenzflüssigkeit, welche als Basis für weitere Bestimmungen zu dienen hatte, wurden 50 CC. einer Lösung von Li Cl (0,040 im Liter) nach und nach auf 1115 CC. verdünnt. Li_{α} war noch deutlich sichtbar. Um die Grenze rascher und mit Anwendung geringerer Wassermengen zu erreichen, wurden 10 CC. mittelst Bürette genau abgemessen und weiter verdünnt. Bis zum Verschwinden der Linie waren dazu 50 CC. nöthig, somit die 10 CC. auf 60 CC. verdünnt worden. Die gesammten 1115 CC. hätten hiernach auf $\frac{115 \times 60}{10} = 6690$ CC. verdünnt werden müssen. In den angewendeten 50 CC. der ursprünglichen Lösung waren 0,002 Gr. Li Cl enthalten, wonach die Grenzlösung für 1 Milligr. Li Cl : **3345** CC. Wasser betrüge, d. h. verdünnt man eine Lithiumchloridlösung von beliebigem Gehalt bis zum Verschwinden von Li_{α}, so ist in je 3345 CC. dieser verdünnten Lösung 1 Milligr. des Salzes enthalten.

Zur Controle wurde der folgende Versuch gemacht: für 10 CC. der Lösung (0,0004 Grm. LiCl haltend) liegt die nach der obigen Grenzlösung berechnete Verdünnungsgrenze bei $\frac{3345 \times 0{,}0004}{0{,}001} = $ **1338** CC. — Auf 1320 CC. verdünnt, war Li_{α} noch deutlich sichtbar, bei 1340 unter 3 Versuchen einmal gar nicht, zweimal noch eben wahrnehmbar. Bei 1360 CC. gelang es bei wiederholten Versuchen nicht mehr Li_{α} zu sehen. Die gefundene Grenze liegt also bei 1340 CC. (höchstens 1350 CC.)

was der berechneten (1338) sehr nahe kommt. Es wurden nur 12 CC. mehr verbraucht, somit um 0,000003 Grm. Li Cl (0,3 Milligr. per Liter) zuviel gefunden. Da die Intensität von Li_α, besonders bei bereits starken Verdünnungen, bei weiterm Wasserzusatz nur allmählich abnimmt, so darf man nicht etwa nach Gutdünken schon abbrechen, wenn die Linie nur noch «sehr schwach» scheint, sondern muss die Verdünnung bis zum gänzlichen Auslöschen fortsetzen.

Der bei diesen Untersuchungen benützte Spectralapparat (Steinheil mit 5 zusammengekitteten Prismen) zeigte unter den im nachstehenden angegebenen Umständen noch 0,001 Grm. Li Cl in 3345 CC.*) — Da ein Tropfen im Mittel 0,0214 Grm. wog, so enthielt er $^{1}/_{157886}$ Milligramm Li Cl.

Das Gelingen der Analyse verlangt die Beobachtung einiger Cautelen, die hier angegeben werden sollen.

Der Brenner wird so vor den nicht zu engen Spalt des Spectralapparates gestellt, dass die Mitte der Flamme denselben deckt und dann der Brenner sowohl als der Spectralapparat in dieser gegenseitigen Stellung fixirt. Nun ermittelt man, in welcher Höhe die Platinspirale in die Flamme eingebracht werden muss, damit überhaupt noch sehr kleine Lithiummengen wahrgenommen werden können. In dieser Höhe wird der zum Halten des Glasröhrchens (beziehungsweise der Spirale) bestimmte Arm des Bunsen'schen Stativ's durch ein entsprechend langes, eingeschobenes Röhrenstück dauernd erhalten. Damit die Spirale auch in der Horizontalebene stets in den gleichen Raum der Flamme (gleich tief) gelange, muss auch das sie tragende Stativ in der entsprechenden Entfernung vom Brenner unverrückbar aufgestellt werden.

Die Platinspirale, die nicht conisch sein soll, kann man sich leicht in der Art anfertigen, dass man auf einer Schraubenspindel, deren Cylinder 2 — 2,5^{mm} stark ist, einen mittelfeinen Platindraht, der an einem Ende in ein Glasröhrchen eingeschmolzen ist, mit dem andern fest in die Schraubenwindungen aufwickelt und aus der so entstandenen Schraubenmutter die Spindel herausschraubt. Die erhaltene, in allen Theilen gleichweite Spirale wird in der Richtung ihrer Achse zusammengedrückt und stellt einen kleinen Hohlcylinder vor. Da die Spirale durch häufiges Glühn sich verlängert, so muss ihre Länge vor dem Gebrauch gemessen

*) Uebung und wohl auch individuelle Reizempfindlichkeit für Strahlen von der Wellenlänge Li_α kommen ausser dem Apparat und der Temperatur der Flamme bei der Grenzbestimmung in's Spiel.

und während der Versuche constant erhalten werden. Die bei diesen Versuchen verwendete Spirale hatte 6 Windungen mit einem Durchmesser von $2{,}5^{mm}$ und maass in der Längsachse $3{,}5^{mm}$.

Beim Eintauchen der Spirale in die Flüssigkeit, darf nur diese selbst nicht auch der übrige Draht mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Auf diese Art zieht sie einen innen gleich grossen Tropfen. Hat die Spirale den Tropfen gefasst, der sie innerhalb aller Windungen ausfüllen muss, so wird sie sorgfältig, an den Stativhalter gesteckt, der Flamme soweit genähert, dass das Wasser ganz allmählich verdunstet, was nach einigen Versuchen leicht gefunden ist. Nähert man eine gleiche Spirale mit sehr verdünnter Kochsalzlösung der Flamme, so wird bei einer gewissen Distanz der äusserste Saum derselben, der sonst kaum sichtbar ist, schwach gelblich gefärbt. Diese Annäherung wäre bereits zu gross.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass es die Arbeit wesentlich erleichtert und abkürzt, wenn man nicht die ganze Probe bis zur Grenze verdünnt, da schon bei einem geringen Lithiumgehalt zur Verdünnung viele Liter Wasser nöthig wären und das gründliche Durchschütteln nach jedesmaliger Verdünnung sehr bald unmöglich würde. Man verdünnt die ganze Probe nur etwa auf $^1/_2$ oder 1 Liter und nimmt zu weitern Verdünnungen eine mit einer Bürette genau gemessene Menge von 15 — 30 CC., die man bei reichlichem Lithiumgehalt nach einer weitern Verdünnung eventuell noch ein oder mehrmal fractioniren kann.

Sollen Aschen, Erden, lithiumhaltige Wasser nach dieser Methode untersucht werden, so muss vorher das Lithium stets, wenn dies nicht schon von vornherein der Fall ist, durch Behandlung mit Salzsäure oder Königswasser in die Chlorverbindung übergeführt werden.

Schliesslich folgen als analytischer Beleg für die Brauchbarkeit der Methode noch drei Bestimmungen, die einerseits das genaueste, andrerseits das ungenaueste Resultat, das durch diese Methode erzielt wird, repräsentiren sollen.

I. 80 CC. einer Lösung von 40 Milligr. Li Cl im Liter wurden auf 1500 CC. verdünnt, hiervon 40 CC. mittelst Mohr'scher Bürette abgemessen und weiter verdünnt. Bei 290 CC. verschwand die Linie. Wenn also 40 CC. auf 290 verdünnt werden mussten, so würde dies bei 1500 CC. einer Verdünnung auf 10875 CC. entsprechen. Dieselbe würde somit $\frac{10875 \times 0{,}001}{3345} = $ **0,0032** Gramm enthalten.

In der That enthalten auch 80 CC. einer Lösung von 40 Milligr. im Liter **0,0032** Gramm. In diesem Falle stimmen beide Zahlen vollkommen.

II. 25 CC. der obigen Lösung wurden auf 1250 CC. verdünnt, hiervon 45 CC. mit der Bürette abgenommen und bis zur Erreichung der Grenze auf 125 CC. verdünnt, somit 1250 CC. auf 3472 CC., daraus berechnet sich ein Chlorlithiumgehalt von $\frac{3472 \times 0,001}{3345} =$ **0,0013** Gramm, während thatsächlich nur 0,001 Gramm enthalten war.

III. 15 CC. mit einem Gehalt von 0,0006 Grm. Li Cl wurden auf 900 CC., hiervon 30 CC. auf 60 verdünnt, was für die gesammten 900 CC. einer Verdünnung auf 2100 CC. gleich kommt. Hieraus berechnet sich die darin (beziehungsweise in den ursprünglichen 15 CC.) enthaltene Chlorlithiummenge auf $\frac{2100 \times 0,001}{3345} = 0,00063$ Grm. also um 0,00003 Gramm zuviel.

Ist gleichzeitig $CaCl_2$ in der Lösung, so wird dadurch die Bestimmung unsicher gemacht, indem die gegen Ende des Versuches sehr schwach werdende Linie Li_α durch die rothe Calciumlinie, die in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie C steht, überstrahlt wird. Man erhält regelmässig zu kleine Zahlen.

Nach dieser Methode lassen sich natürlich auch noch andre Metalle, welche charakteristische Spectren geben, quantitativ bestimmen. Für Tl_2CO_3 fand ich beispielsweise, dass 1 Milligrm. dieses Salzes in 200 CC. Wasser gelöst im Spectralapparate noch eben wahrnehmbar ist.

Graz, 15. April 1875.

Ueber Bestimmung der Phosphorsäure in den importirten Guanosorten.

Von

Dr. C. Schumann.

In dieser Zeitschrift **12**, 1 ist von Dr. C. Gilbert empfohlen worden, bei der Bestimmung der Phosphorsäure in den importirten Guanosorten, um beim Glühen zur Zerstörung der organischen Substanz die

Bildung von Pyrophosphaten zu verhindern, stets in der Weise zu verfahren, dass man den Guano mit Soda und Kaliumchlorat schmilzt und die Schmelzmasse in Salpetersäure löst. Ich habe nun von jeher nicht einsehen können, warum man, wenn es sich nur um Bestimmung der Phosphorsäure handelt, mit solcher Aengstlichkeit darauf bedacht ist, jede Spur organischer Substanzen durch Glühhitze zu zerstören, dafern man sich bei der Phosphorsäurebestimmung nur der Molybdänmethode bedient. (Letzteres ist aber in analytischen Laboratorien schon der Genauigkeit wegen unumgänglich nöthig, zumal die zur Untersuchung gelangenden Proben fast stets Durchschnittsmuster bedeutender Waarenposten darstellen.) Es kann nämlich in diesem Falle die Operation des Schmelzens gänzlich umgangen werden und genügt es vollständig, wenn man die Phosphate durch Kochen mit Salpetersäure in Lösung bringt. Es werden dadurch die organischen Substanzen soweit zerstört oder wenigstens verändert, dass die entstandenen Producte ohne allen Einfluss auf die Bestimmung der Phosphorsäure sind. Ich verfahre daher bei der Analyse der Guanosorten mit bestem Erfolg immer in der Weise, dass ich 10 Grm. der hinreichend fein gepulverten Substanz in einem Maasskolben von 500 CC. mit circa 100 CC. Wasser und 40 CC. Salpetersäure von 1,18 bis 1,20 spec. Gew. übergiesse und $^1/_2$ Stunde im Kochen erhalte. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf etwa 400 CC., Abkühlen, Auffüllen bis zur Marke und Umschütteln, filtrirt man durch ein starkes Faltenfilter und misst 25 CC. ab, versetzt dieselben mit der nöthigen Menge Molybdänsäurelösung und verfährt in gewöhnlicher Weise weiter.

Dies Verfahren hat ausser der Ersparung der Schmelzoperation noch den weiteren Vortheil, dass man auch das zeitraubende Eindampfen zur Abscheidung der Kieselsäure umgeht, da Salpetersäure von der angegebenen Concentration nur Spuren von Kieselsäure löst. Bei der Schmelzmethode dagegen ist man fast stets genöthigt die Kieselsäure auszuscheiden.

Als Beleg für die Genauigkeit und Uebereinstimmung der mittelst des beschriebenen Verfahrens erhaltenen Zahlen mit den durch Schmelzmethode erhaltenen mögen hier noch einige Analysen folgen

Es ergab z. B. bei der Bestimmung mit Molybdänsäure:

	Nach der Schmelzmethode	Direct gelöst:
Ein Mejillonesguano . . .	35,72 % $P_2\Theta_5$	35,67 % $P_2\Theta_5$.
« . . .	35,16	35,25
Ein Bakerguano	32,78	32,79
« Enderburyguano. . .	38,00	38,08
« Maldenguano . . .	34,35	34,30.

Ich glaube, dass diese Zahlen an Uebereinstimmung kaum zu wünschen übrig lassen, und dass somit von dem Schmelzen der Guanoproben mit Soda und Kaliumchlorat bei Anwendung der Molybdänmethode abgesehen werden kann.

Sehr wahrscheinlich gibt übrigens auch die andere Gewichtsmethode — Abscheidung des basischen Eisenphosphats in essigsaurer Lösung, Fällen des Kalks mit Ammoniumoxalat und der Phosphorsäure im Filtrat mit Magnesiumgemisch — durchweg zufriedenstellende Resultate, wenigstens erhielt ich dieselben bei einigen Vergleichen, die ich leider wegen Zeitmangels nicht in genügender Anzahl vornehmen konnte. Vielleicht übernehmen es Fachgenossen, denen mehr Arbeitskräfte zur Verfügung stehen, diese Frage zu erledigen.

Freiberg i. S., im Juni 1875.

Ueber die Rotationsconstante des Traubenzuckers.

Von

F. Hoppe-Seyler.

Obwohl seit längerer Zeit die Rotation des polarisirten Lichtes sehr viel zur Bestimmung des Traubenzuckergehaltes in Flüssigkeiten benutzt wird, sind doch genauere Messungen der spec. Drehung dieses Körpers noch ziemlich sparsam geblieben. Der Grund hierfür wird wohl hauptsächlich in der allerdings nicht geringen Schwierigkeit, völlig reinen Traubenzucker zu gewinnen, gesucht werden müssen. Die älteren Bestimmungen des spec. Rotationsvermögens des Traubenzuckers von Biot und von Clerget stimmen weder mit einander noch mit den dann folgenden Angaben von Mitscherlich überein. Von Dubrunfaut ist für $\Theta_6 H_{12} \Theta_6$ in der Lösung der Werth $(\alpha)_j = 52^0,2$, von Béchamp $57^0,44$, von Pasteur $55^0,15$, von Schmidt 57 und von Berthelot

56⁰ gefunden. Vollständig übereinstimmende Resultate konnten wegen Unvollkommenheit der Methode der Bestimmung, Benutzung nicht homogenen Lichtes, etwas gelber Färbung der Lösungen u. s. w. nicht erwartet werden. Dasselbe gilt im Ganzen von der vortrefflichen Arbeit von Listing und Wicke*), welche sich durch eine relativ recht scharfe Bestimmung der Drehung auszeichnet, da Listing zwar einen sehr lichtschwachen Analyseur (eine Turmalinplatte) benutzte, aber zur genauen Winkelmessung sich zuerst für diesen Zweck des Savart'schen Polariskopes bediente. Listing fand nach 2 Bestimmungen in diabetischem Harne die spec. Rotation des Traubenzuckers zu $56^0,56$, glaubte aber in einer Nachschrift hinzufügen zu müssen, dass die Wägungsbestimmungen des Traubenzuckers im Harne durch die bei der alkoholischen Gährung entwickelte Kohlensäure einen zu kleinen Werth ergeben haben müsse, weil die zum Trocknen derselben benutzte Schwefelsäure beim Stehen des Apparats Wasser aus der Luft angezogen habe; er glaubte deshalb den von Clerget gefundenen Werth $(\alpha)_j = 52^0,47$ als richtiger ansehen zu müssen. Wild**) berechnet aus dem Mittel der Angaben von Clerget und Listing das spec. Rotationsvermögen für mittleres weisses Licht $(\alpha) = 53^0,91$ und hieraus für Natriumlicht $(\alpha)_D = 50^0,40$.

Im Jahre 1865 führte ich nach der Methode von Broch Bestimmungen***) aus, welche nur den Werth $(\alpha)_D = 53^0,45$ bei der Untersuchung im Sonnenspectrum ergaben, später erhielt ich mit einem grossen Wild'schen Polaristrobometer in einer neuen Bestimmung nur $52^0,104$.

Alle diese Resultate zeigten so wenig Uebereinstimmung, dass mir eine möglichst sorgfältige Wiederholung mit reichlichem und reinem Material nothwendig erschien. Ich benutzte hierfür Traubenzucker, welcher aus diabetischem Harn dargestellt und durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt war. Die schliesslich für die Lösung benutzte Substanz bestand aus harten glänzenden farblosen Krystallen, ihre concentrirte wässrige Lösung hatte eine schwach hellgelbe Färbung, beim Glühen der Krystalle hinterblieb keine Spur von Asche. Die Krystallmassen wurden pulverisirt über Schwefelsäure längere Zeit im Vacuum

*) Ann. Chem. Pharm. **96**, 93 u. 100.

**) H. Wild, Ueber ein neues Polaristrobometer und eine neue Bestimmung der Drehungsconstante des Zuckers. Bern 1865, S. 54.

***) Hoppe-Seyler Medic. chem. Untersuchungen. Berlin 1866, I. Heft, S. 163.

getrocknet, dann gewogen, in Wasser gelöst, die Lösung ein paar Stunden auf dem siedenden Wasserbade stehen gelassen, nach dem Erkalten die Lösung gewogen (Gewichte von Staudinger in Giessen), dann das spec. Gew. mit einem Geissler'schen Pyknometer bestimmt und mit einem grossen Wild'schen Polaristrobometer die Drehung für Natriumlicht bestimmt. Die Bestimmung der Drehung wurde nach 1, nach 2 und 3 Tagen wiederholt, gab aber stets die zuerst erhaltenen Resultate.

Es wurden folgende Werthe erhalten:

Gewichtsprocente $C_6H_{12}O_6$	Spec. Gew. der Lösung	Gramme $C_6H_{12}O_6$ in 1 Liter Lösung	Länge der Flüssigkeitsschicht	Beobachtete Drehung	Berechnete spec. Drehung $(\alpha)_D$	Drehungsconstante A'_D
26,0366	1,115665	290,481	200	+ 32°,64	+ 56°,18	1780,0
"	"	"	100	+ 16°,39	+ 56°,40	1773,0
"	"	"	220	+ 35°,99	+ 56°,31	1775,8
13,2873	1,05802	140,580	200	+ 15°,87	+ 56°,45	1771,5
4,5847	1,01914	46,724	"	+ 5°,30	+ 56°,70	1763,7

1) Die mittlere beobachtete spec. Rotation des Traubenzuckers in wässriger Lösung beträgt für einen Gehalt der Lösung von 290,5 bis 140,5 Grm. Zucker im Liter Lösung 56°,4 für Natriumlicht; Drehungsconstante $A'_D = 1773{,}0$.

2) Eine Veränderung der Drehungsconstante mit der Concentration scheint der Traubenzucker nicht zu zeigen. Bestände wirklich nach den angegebenen Beobachtungen eine solche, so würde die Veränderung der spec. Drehung noch nicht einen halben Grad betragen für eine Verdünnung von 290 bis 46,7 Grm. Zucker auf 1 Liter Lösung. Die letztere Beobachtung aber, welche mit einer Flüssigkeit ausgeführt ist, die 46,7 Grm. Traubenzucker in 1 Liter Lösung enthielt, konnte dem Verhältnisse nach eine grosse Genauigkeit nicht besitzen, da $^1/_{10}$ Fehler in der Ablesung bei 200^{mm} langer Flüssigkeitsschicht einen Fehler in der spec. Drehung von $\pm$ 1°,08 ausmacht.

Die gefundene spec. Rotation des Traubenzuckers für Natriumlicht ist nahezu identisch mit der von Listing berechneten $A' = 1768$, die zwar eigentlich nicht für Natriumlicht gelten soll, wegen gelber Farbe

der Lösung und Farbe der Turmalinplatte in Wirklichkeit aber dem Natriumlicht ziemlich entsprochen haben wird.

Die von Wild*) für die Berechnung des Traubenzuckergehaltes in Lösungen z. B. diabetischem Harne angenommene Constante $A'_D = 1984$ ist nach allen obigen Bestimmungen unzweifelhaft viel zu hoch und dem entsprechend der aus der beobachteten Drehung einer solchen Lösung berechnete Traubenzuckergehalt gleichfalls viel zu hoch. 5^0 beobachtete Drehung z. B. entspricht bei 200^{mm} langer Flüssigkeitschicht nach der obigen Constante 1773,0 einem Traubenzuckergehalt von 44,3 Grm., nach der Wild'schen Constante aber 49,6 Grm. in 1 Liter Lösung.

Um jedoch die oben angegebene spec. Drehung zu erhalten, ist es nöthig, dass der Traubenzuckergehalt sehr genau bekannt sei; der gewöhnliche gereinigte Traubenzucker, welcher weiche Krystallmassen darstellt, ergibt für Natriumlicht die spec. Drehung von $+ 52^0$ bis $+ 54^0$.

Strassburg, 2. Juli 1875.

Ein Reagens auf freie Salzsäure neben einem Chlorür.

Von

J. Löwenthal.

In Dingler's polytechnischem Journal, B. 211, S. 31, haben die Herren Richters und Junker eine Arbeit veröffentlicht mit der Ueberschrift: «Kritische Beiträge zur Kenntniss des Chlorkalks».

Die ganze Arbeit stützt sich auf eine Angabe, welche auf einem Irrthum beruht und wird dadurch hinfällig. Die Herren sagen nämlich: Eine mässig verdünnte Lösung von Phosphorsäure macht aus Chlorcalcium keine Spur Salzsäure frei; wovon man sich leicht durch das Experiment überzeugen kann; die Herren haben jedoch nicht angegeben, auf welche Art und Weise dies Experiment auszuführen ist. Richters und Junker wendeten eine 4procentige und eine 20proc. Phosphorsäure an, welche beide Säuren ich mir darstellte. Die Phosphorsäure wurde von Chlorbaryum nicht getrübt, sie enthielt somit keine Schwefelsäure.

Es wurden 3 Kochfläschchen mit je 1 Grm. Bleihyperoxyd und eins davon mit vierprocentiger, die beiden anderen mit zwanzigprocentiger

---

*) A. a. O.

Phosphorsäure beschickt. Zu ersterem und in eines der beiden letzteren wurde festes Chlorcalcium gebracht. Diese beiden Kochfläschchen entwickelten bald den Geruch nach Chlor, natürlich das mit der zwanzigprocentigen Phosphorsäure stärker als das mit der vierprocentigen.

Das Bleihyperoxyd wurde immer heller, während das in dem Kölbchen, welches kein Chlorcalcium erhalten hatte, immer gleich dunkel gefärbt blieb. Beim Kochen konnte kein Unterschied wahrgenommen werden. In 5 Minuten war die Zersetzung in den Chlorcalcium enthaltenden Kölbchen vollständig, sowohl bei der vier- wie bei der zwanzigprocentigen Säure. Dagegen liess 1 Grm. Bleihyperoxyd mit vierprocentiger Phosphorsäure 10 Minuten lang gekocht, keine Veränderung wahrnehmen ; ebenso verhielt sich eine Chlorcalciumlösung mit Bleihyperoxyd.

Dass das Bleihyperoxyd ein empfindliches Reagens auf freie Salzsäure ist, habe ich in Gemeinschaft mit Lenssen gelegentlich in unserer Arbeit über die Einwirkung der Salze auf ihre resp. Säure (Journal für practische Chemie B. 85, S. 321 und 401) angegeben. Ich habe ferner noch gefunden, dass das Bleihyperoxyd nicht auf die Chlorüre von der Zusammensetzung MCl einwirkt; ferner, dass von den Chlormetallen von der Formel M_2Cl_3 das Bleihyperoxyd auf das Eisenchlorid stark einwirkt, nicht aber auf das Al_2Cl_3, wenn der Alaun, welcher zur Darstellung desselben durch doppelte Zersetzung angewandt wurde, keine freie Schwefelsäure enthielt.

Wenn man dagegen wasserfreies Zinnchlorid mit wenig oder viel Wasser mischt, so wird es vollständig durch Bleihyperoxyd zersetzt. Die Chlorentwicklung findet statt, als wenn man mit freier Salzsäure experimentirte.

Die Ansicht H. Rose's (Poggendorff's Annalen B. 105, S. 506) der Unterschied zwischen beiden Zinnlösungen möge der sein, dass das gewöhnliche Zinnchlorid in Lösung wirkliches Chlorid enthalte, während die salzsaure Metazinnsäure-Lösung nur salzsaures Oxyd sei, ist daher nicht zutreffend. Beide Lösungen enthalten nur salzsaures Oxyd; der Unterschied ist der, dass die Metazinnsäure-Lösung ein polymerisirtes Zinnoxyd enthält.

Ueber eine Einrichtung zu wesentlicher Beschleunigung beim Filtriren mit der Luftpumpe.

Von

Dr. Walther Hempel.

Aufmerksam gemacht durch den Fleitmann'schen Aufsatz über Filtration, nehme ich Veranlassung eine Einrichtung an Trichtern zum Filtriren unter hohem Druck zu veröffentlichen, welche ich seit ungefähr 5 Jahren im Brauch habe, und die, wie das doppelte Filter, den Zweck hat den Querschnitt der Kanäle, in welchen die durchfiltrirte Flüssigkeit abwärts läuft, zu vergrössern.

Die Beobachtung, dass das Filtriren mit der Bunsen'schen Luftpumpe am schnellsten geht, wenn der Conus nicht ganz schliesst, aber doch noch gut genug passt, um ein Zerreissen des Papiers zu verhindern, brachte mich auf die Idee, in meine Filtrirtrichter ein System von feinen Linien zu ätzen und so künstlich die Zwischenräume, die ein schlecht passender Conus lässt, herzustellen. Zu diesem Zwecke wurden die Trichter inwendig mit Wachs überzogen, mittelst eines Messers feine Striche in das Wachs geritzt, hierauf starke wässrige Flusssäure hineingegossen und etwa 2 — 3 Stunden wirken gelassen. Die Striche wurden so gezogen, dass sie etwa 9—12^{mm} unter der Stelle, wo der Filterrand im Trichter zu liegen kommen sollte, anfingen und von da radial an den Trichterwandungen hinab bis in die Spitze des Trichters liefen. Der obere Theil des Filters liegt so beim Filtriren in einer Breite von 9—12^{mm} auf nicht gerieftem, völlig glattem Glase und bewirkt eine ganz genügende Dichtung, so dass die Luftpumpe zu voller Wirkung kommt. Der untere Theil des Filters aber liegt über einem System von Kanälen, welche die durchfiltrirte Flüssigkeit schnell in die Spitze des Trichters führen.

Nachfolgende Zahlen mögen ein Bild über die Beschleunigung geben, welche man durch diese Einrichtung beim Filtriren erreicht.

Aus einer grossen Anzahl von Versuchen führe ich folgende an:

I. Es wurden je 200 CC. einer Ammoniak, Magnesia und Kalk enthaltenden Flüssigkeit mit ganz gleichen Mengen von Nessler'schem Reagens ausgefällt und bei gleicher Filtergrösse durch dasselbe Papier, denselben Platinconus, ein Mal durch einen gewöhnlichen Trichter, ein anderes Mal durch einen liniirten Trichter filtrirt, mit gleichen Quantitäten Wasser ausgewaschen, übrigens beim Aufbringen des Niederschlags u. s. w. ganz gleich verfahren:

	Gewöhnlicher Trichter:	Liniirter Trichter:
200 CC. dieser stark alkalischen Flüssigkeit filtrirten in:	13 Minuten	$3^1/_2$ Minuten,
5 Mal auszuwaschen war nöthig	56 «	28 «

II. Es wurden je 200 CC. einer Eisenchlorid enthaltenden Flüssigkeit mit ganz gleichen Quantitäten wässrigen Ammoniaks ausgefällt und wie oben bei ganz gleichen Bedingungen ein Mal durch einen gewöhnlichen ein anderes Mal durch einen liniirten Trichter filtrirt.

	Gewöhnlicher Trichter:	Liniirter Trichter:
200 CC. dieser stark alkalischen Flüssigkeit filtrirten in:	12 Minuten	7 Minuten.

III. Es wurden ferner je 200 CC. einer Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit mit ganz gleichen Quantitäten Chlorbaryum ausgefällt und wie oben bei ganz gleichen Bedingungen durch die verschiedenen Trichter filtrirt.

	Gewöhnlicher Trichter:	Liniirter Trichter:
200 CC. dieser stark sauren Flüssigkeit filtrirten:	9,5 Minuten	3,7 Minuten.

Aus den gegebenen Zahlen sieht man, dass die Zeitersparniss beim Filtriren durch einen liniirten Trichter um so grösser ist, je schwieriger eine Flüssigkeit filtrirt und je schwieriger ein Niederschlag auszuwaschen ist.

Kohlenofen zur Elementar-Analyse organischer Körper mit constantem Wasserluftgebläse.

Von

A. Gawalovski.

(Hierzu Fig. 1—3 auf Taf. III.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass gerade jene Laboratorien, welche die meisten Stickstoffbestimmungen und sonstige Elementaranalysen zu liefern haben, wie die agriculturchemischen Versuchsstationen, unter dem Mangel an Leuchtgas leiden, indem die vorkommenden Verbrennungen im Holzkohlenofen ausgeführt werden müssen, wenn anders nicht die äusserst kostspieligen Spiritusöfen, bei denen der Uebelstand oftmaliger Undichte sich bemerkbar macht, angewandt werden sollen.

Ich machte es mir zur Aufgabe die genannten Unannehmlichkeiten derart zu beseitigen, dass trotz Beibehaltung der Holzkohle als Feuerungsmaterial die Verbrennung zu einer bequemen und dabei reinlichen Manipulation werde, indem das Herumfliegen von Kohlenasche, sowie die üblichen Windfächer wegfallen.

Den Ofen, welchen ich allen Laboratorien, die über kein Gas verfügen, zur Anwendung empfehlen kann, ist in den Fig. 1—3 auf Taf. III detaillirt angegeben.

Der Mittelkörper A ist im eigentlichen Sinne der alte Liebig'sche Verbrennungsofen mit der Modification, dass er eine doppelte Wandung A_1, A_1, A_1 hat, welche durch Rohrstücke C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 mit einem Windkessel B verbunden ist, und, jedem einzelnen Lufthahn C entsprechend, mit luftdichten Scheidewänden in eine den Hähnen entsprechende Anzahl Luftkammern getheilt ist.

Zudem besitzt der Ofen eine Ueberdachung, wovon die eine Seite doppeltwandig und mit dem Windraum A_1 verbunden ist, während E einfache Verschlussschirme vorstellt.

Die durch F F erzeugte Windmenge, welche in B gesammelt wird, strömt nun durch die Hähne C nach A^1 und erwärmt sich hier, worauf sie bei den Windöffnungen in der aus Figur 1 durch Pfeile ersichtlichen Richtung unmittelbar auf die entzündeten Kohlen wirkt und dieselben in immerwährender heller Gluth erhält. Selbstredend kann die Stärke des zutreibenden Windstromes durch Stellung des Hahnes bei F_2 resp. F_1 geregelt werden. Bei vorschreitender Verbrennung werden nach und nach glühende Kohlen vorgelegt und die entsprechende Windkammer geöffnet.

Soll die Verbrennung unterbrochen werden, so genügt, wenn F_2 gesperrt wird.

Oeffnet man hingegen B_1, so entsteht ein einfacher Luftzug mit schwacher Wärmeentwicklung.

Der ganze Apparat ist aus Schwarzblech luftdicht geniethet und erfüllt alle gestellten Anforderungen bestens.*)

*) Der Ofen kann durch das „Commissionscomptoir für Beschaffung chem. phys. Utensilien", Prag, Fischmarkt 682, um den Betrag von 35 Thlr. = 105 M. D/W. bezogen werden, sowie auch vorzügliche schwer schmelzbare Verbrennungsröhren von böhm. Glas à 1 Mark.

Bequeme Vorrichtungen zum Nachfüllen von (namentlich oxydablen) Titerflüssigkeiten.

(Nachträgliche Mittheilung aus dem Laboratorium der westfälischen Berggewerkschaftskasse, Bochum, Nov. 1873.)

Von

Albert Sauer.

(Hierzu Fig. 4 auf Taf. III.)

Die beliebig grosse Flasche A steht durch das Rohr c c wie aus der Zeichnung Fig. 4 Taf. III des Näheren ersichtlich, mit der Bürette in Verbindung. Zum Zwecke des Füllens öffnet man den Hahn d und den Quetschhahn f und saugt durch den Schlauch g die Flüssigkeit in die Bürette. Hierbei tritt gleichzeitig der von mir früher beschriebene kleine Apparat B B_1 *) (diese Zeitschr. **12**, 177) in Thätigkeit. Das Nachfüllen erfolgt einfach durch Oeffnen der Hähne d und f. Am Ende einer Versuchsreihe entleert man die Bürette (nachdem man dieselbe nochmals ganz gefüllt hat um die Luft zu verdrängen) durch aus einem Kipp'schen Apparat K entwickelte Kohlensäure; hierbei schliesst man dessen obere Oeffnung h mit der Hand so lange, bis Kohlensäure in die Flasche A tritt. Auf gleiche Weise lässt sich die Bürette vor Beginn einer Versuchsreihe durch mehrmaliges Füllen und Entleeren mit dem Inhalt der Flasche A ausspülen und derselbe durch den Kohlensäurestrom mischen.

Ein neues Volumenometer.

Von

Albert Sauer.

(Hierzu Fig. 5—9 auf Taf. III.)

Mit Zuhülfenahme der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Bürette habe ich ein Volumenometer construirt. Fig. 5 Taf. III.

Das untere Knierohr der Bürette ist durch Gummischlauch mit dem Ansatzrohr des Gefässes H verbunden. Dieses trägt einen eingeschliffenen Stopfen, dessen Einrichtung aus der besonderen Zeichnung Fig. 6 ersichtlich ist, die seitliche Oeffnung x des eingeschmolzenen Rohres hat

*) Als Säuregefäss wende ich jetzt ein Pulverglas an, welches zur Verhütung von Uebersteigen nach A nicht mehr Säure fasst, als die mit Marmor beschickte Kempf'sche Waschflasche. Die Säureflasche trägt einen doppelt durchbohrten, oder mit Schlitz versehenen Kork. T ist ein Chlorcalciumrohr.

den Zweck, eingeschlossene Luft vollständig durch Flüssigkeit verdrängen zu können.*)

Soll das Volumen eines Körpers bestimmt werden, so füllt man bei geöffneten Hähnen b d den ganzen Apparat mit Wasser (eventuell einer anderen Flüssigkeit) bis zur Marke y und notirt den Stand der Schwimmermarke s[1]. Hierauf bläst man durch den Gummischlauch g das Wasser in die Bürette hinauf bis genügend wasserleerer Raum im Halse der Flasche H entstanden ist. Nun schliesst man die Hähne b und d, öffnet die Flasche H vorsichtig ohne Wasser zu verlieren, schliesst nach Einführung des zum Versuch dienenden Körpers die Flasche wieder und lässt endlich nach Oeffnung der Hähne das Wasser bis zur Marke y steigen. Das Wasser in der Bürette wird nun dem Volumen des Körpers entsprechend höher stehen, etwa bei s'' und die Differenz zwischen der ersten und zweiten Bürettenablesung drückt das gesuchte Volumen in Cubikcentimetern aus. Macht man mehrere Bestimmungen hintereinander, so lässt man das überflüssig werdende Wasser durch den Hahn i austreten. Schwimmende Körper werden durch die trichterförmige Erweiterung t untergetaucht.

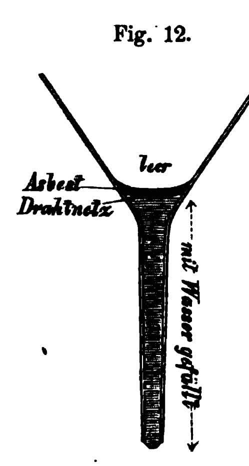
Göttingen, im Mai 1875.

Asbestfilter.

Von

Albert Sauer.

Fig. 12.



Wenn man den Kohlenstoff in Roheisen, Stahl etc. durch Behandlung derselben mit Kupferchlorid oder Chlornatrium und Kupfervitriol abgeschieden hat, sammelt man ersteren häufig zunächst auf einem Asbestfilter. Ein solches stellt man sich nach meinen Erfahrungen am besten her, indem man ein rundes Stück Kupfer- oder besser Platin-Drahtnetz etwas in einen Trichter drückt und dann mit Wasser aufgeschüttelten Asbest aufgiesst, bis das Filter dicht geworden, d. h. bis

*) Der Stopfen kann, wie aus den Fig. 7—9 ersichtlich, auch anders construirt sein. Der untere Theil der Röhre kann namentlich bei Bestimmung schwerer Körper wegfallen. Fig. (9) etc.

die Trichterröhre gefüllt bleibt, wenn der Trichter auch keine Flüssigkeit mehr enthält.

Diese Filter gestatten ohne Pumpe ein sehr schnelles Filtriren und halten die Kohlenstofftheilchen vollkommen zurück. Beifolgende Zeichnung stellt die einfache Vorrichtung dar.

Die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure und Herr Joulie.

Von

Dr. E. Luck.

In dem Juliheft 1873 des Moniteur scientifique von Dr. Quesneville bespricht Herr Joulie in einem sehr ausgedehnten Aufsatze die Ursache des s. g. Zurückgehens der Superphosphate, sowie die Bestimmung der in letzteren enthaltenen assimilirbaren Phosphorsäure, als welche er die Summe der wasserlöslichen und zurückgegangenen Phosphorsäure bezeichnet. Er sagt l. c. pag. 577, dass zu der Zeit als die von Fresenius, Neubauer und Luck gemeinschaftlich veröffentlichte Arbeit über die Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger erschienen, er selbst damit beschäftigt gewesen sei, Studien über die Anwendung des citronensauren Ammons zur Lösung, beziehungsweise zur Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure zu machen. Er bemerkt weiter, dass er zwar zuerst recht interessante Resultate erhalten, aber bei wiederholter Ausführung seiner Versuche gefunden habe, dass die 2. Reihe der Analysen nicht mit den ersten Analysen übereinstimmte, dass also seine Resultate nicht constant seien.

Herr Joulie hat nun über die Ursachen dieses Missstandes nachgedacht und in Folge davon endlich gefunden, dass der Grund darin liegt, dass eine Lösung von neutralem citonensaurem Ammon, wenn man sie kocht oder längere Zeit stärker erhitzt, Ammon verliert und sauer wird. Alles dies fand Herr Joulie, nachdem er schon ein Jahr vorher in der oben citirten in der Zeitschrift für analytische Chemie veröffentlichten Abhandlung lesen konnte und wohl auch vielleicht gelesen hatte, dass deren Verfasser bei Behandlung der phosphorsäurehaltigen Dünger mit citronensaurem Ammon behufs Auflösung der zurück-

56° gefunden. Vollständig übereinstimmende Resultate konnten wegen Unvollkommenheit der Methode der Bestimmung, Benutzung nicht homogenen Lichtes, etwas gelber Färbung der Lösungen u. s. w. nicht erwartet werden. Dasselbe gilt im Ganzen von der vortrefflichen Arbeit von Listing und Wicke*), welche sich durch eine relativ recht scharfe Bestimmung der Drehung auszeichnet, da Listing zwar einen sehr lichtschwachen Analyseur (eine Turmalinplatte) benutzte, aber zur genauen Winkelmessung sich zuerst für diesen Zweck des Savart'schen Polariskopes bediente. Listing fand nach 2 Bestimmungen in diabetischem Harne die spec. Rotation des Traubenzuckers zu 56°,56, glaubte aber in einer Nachschrift hinzufügen zu müssen, dass die Wägungsbestimmungen des Traubenzuckers im Harne durch die bei der alkoholischen Gährung entwickelte Kohlensäure einen zu kleinen Werth ergeben haben müsse, weil die zum Trocknen derselben benutzte Schwefelsäure beim Stehen des Apparats Wasser aus der Luft angezogen habe; er glaubte deshalb den von Clerget gefundenen Werth $(\alpha)_j = 52°,47$ als richtiger ansehen zu müssen. Wild**) berechnet aus dem Mittel der Angaben von Clerget und Listing das spec. Rotationsvermögen für mittleres weisses Licht $(\alpha) = 53°,91$ und hieraus für Natriumlicht $(\alpha)_D = 50°,40$.

Im Jahre 1865 führte ich nach der Methode von Broch Bestimmungen***) aus, welche nur den Werth $(\alpha)_D = 53°,45$ bei der Untersuchung im Sonnenspectrum ergaben, später erhielt ich mit einem grossen Wild'schen Polaristrobometer in einer neuen Bestimmung nur 52°,104.

Alle diese Resultate zeigten so wenig Uebereinstimmung, dass mir eine möglichst sorgfältige Wiederholung mit reichlichem und reinem Material nothwendig erschien. Ich benutzte hierfür Traubenzucker, welcher aus diabetischem Harn dargestellt und durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt war. Die schliesslich für die Lösung benutzte Substanz bestand aus harten glänzenden farblosen Krystallen, ihre concentrirte wässrige Lösung hatte eine schwach hellgelbe Färbung, beim Glühen der Krystalle hinterblieb keine Spur von Asche. Die Krystallmassen wurden pulverisirt über Schwefelsäure längere Zeit im Vacuum

*) Ann. Chem. Pharm. 96, 93 u. 100.

**) H. Wild, Ueber ein neues Polaristrobometer und eine neue Bestimmung der Drehungsconstante des Zuckers. Bern 1865, S. 54.

***) Hoppe-Seyler Medic. chem. Untersuchungen. Berlin 1866, I. Heft, S. 163.

preisung der neuen (seiner?) Methode in einem mehr als sonderbaren Lichte; das vielgenannte citrate d'ammoniaque ammoniacal erscheint alsdann als ein Mäntelchen, welches er unserer Methode umgehängt hat, um mit dicken Lettern seinen Namen darauf zu schreiben.

Bei uns in Deutschland sagt man von einem Autor, der ein solches Verfahren übt, »er schmückt sich mit fremden Federn.«

Nachdem Herrn Joulie's citrate d'ammoniaque ammoniacal durch Vorstehendes von der mehr formellen Seite besprochen worden ist, dürften noch einige Worte vom eigentlich chemischen Standpunkte aus am Platze sein.

Was tritt ein, wenn s. g. neutraler phosphorsaurer Kalk:
$\left(\begin{matrix} 2CaO \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5 \Big)$ mit wässrigem Ammon behandelt wird? Antwort: es entsteht 3basisch phosphorsaurer Kalk ($3CaO, PO_5$) und phosphorsaures Ammon.

Nun, dieser Vorgang wird auch eintreten müssen, wenn Herr Joulie sein, sehr viel freies Ammon enthaltendes citrate d'ammoniaque ammoniacal auf zurückgegangenes Superphosphat einwirken lässt, und da 3basisch phosphorsaurer Kalk sich in citronensaurem Ammon sehr unvollständig löst, was von Herrn Joulie in seinem Aufsatze in der Art bestätigt wird, dass nach ihm von 100 Thl. vorhandener Phosphorsäure, je nachdem das Präparat in der Kälte oder bei Siedhitze bereitet wurde, sich nur 39,75 und 13,20 Th. lösen, — so entgeht demnach entweder bei Anwendung des vielgenannten Reactifs des Herrn Joulie ein gewisser Bruchtheil des zurückgegangenen phosphorsauren Kalks der Lösung oder um diese zu erzielen, im Falle sie überhaupt erreichbar ist, müsste ein sehr bedeutender Ueberschuss des citrate d'ammoniaque ammoniacal angewendet werden — was doch seine grossen Bedenken wegen der weiteren Verarbeitung haben wird. Es erscheint daher auch von wissenschaftlicher Seite aus betrachtet, das obenerwähnte Mäntelchen als ein sehr übel gewähltes Ding.

Indem ich durch Obiges auf den Zusammenhang der im Jahr 1872 erschienenen Arbeit von Fresenius, Neubauer und mir mit dem im Juliheft 1873 des Moniteur scientifique veröffentlichten Aufsatze des Herrn Joulie aufmerksam gemacht habe, unterlasse ich die Besprechung verschiedener sehr gewagter Stellen in letzterem und überlasse dieselben der wissenschaftlichen Kritik Anderer.

Ueber die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von saurem schwefelsaurem Kali.

Briefliche Mittheilung aus dem Laboratorium des Bayrischen Gewerbemuseums

von

Dr. G. Seelhorst.

Bei einer Mineralanalyse, wobei mit saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen wurde, gab Schwefelwasserstoff in der stark schwefelsauren Lösung eine Fällung. Der Niederschlag wurde mit Schwefelammonium behandelt und der unlösliche Theil in Salpetersäure gelöst. Die Lösung enthielt kein Blei, Silber, Wismuth und Kupfer, auch kein Cadmium und Palladium, aber sie gab mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag, der sich bei näherer Prüfung als Schwefelzink erwies.

In der Literatur fand ich nur im Jahresbericht von Kopp und Will 1860 p. 181 einige für den vorliegenden Fall unwesentliche Mittheilungen von Elliot und Storer. Unser Chemiker, Herr Dr. Kayser fand sich hierdurch veranlasst, die Sache näher zu untersuchen.

Ich gebe in Folgendem seine Resultate, wodurch bestätigt wird, dass aus einer Lösung, welche saures schwefelsaures Kali enthält und stark sauer reagirt, Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt wird.

1) 2. Grm. Zinkvitriol und 2 Grm. saures schwefelsaures Kali ($HKSO_4$) in 40 CC. Wasser gelöst gaben mit Schwefelwasserstoff keine Fällung.
2) 2 Grm. Zinkvitriol und 1 Grm. saures schwefelsaures Kali in 30 CC. Wasser gelöst, lieferten eine Fällung von Schwefelzink. Sie gab, in Salzsäure gelöst und heiss mit kohlensaurem Natron gefällt, 0,108 Grm. Zinkoxyd, also 19,14% des in Lösung gewesenen Zinkoxyds.
3) 6 Grm. Zinkvitriol und 1 Grm. saures schwefelsaures Kali in 70 CC. Wasser lieferten, in gleicher Weise behandelt, 0,245 Grm. Zinkoxyd = 17,60%.
4) 2 Grm. Zinkvitriol, 0,5 Grm. saures schwefelsaures Kali in 25 CC. Wasser gelöst, gaben 0,0855 Grm. Zinkoxyd = 18,42%.
5) 1 Grm. Zinkvitriol in 30 CC. Wasser lieferten 0,061 Zinkoxyd = 21,63%.
6) Lösungen von Chlorzink zeigten dasselbe Verhalten wie die von schwefelsaurem Zinkoxyd.

7) 2 Grm. Zinkvitriol und 6 Tropfen Schwefelsäurehydrat in 60 CC. Wasser gaben keine Fällung.

8) 2 Grm. Zinkvitriol, sechs Tropfen Schwefelsäurehydrat und 1 Grm. saures schwefelsaures Kali in 30 CC. Wasser gaben keine Fällung.

9) 2 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul gab mit Schwefelwasserstoff theilweise Fällung, wie bekannt.

10) 2 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul und 1 Grm. saures schwefelsaures Kali in 50 CC. Wasser gaben keine Fällung.

Die Fällung des Zinks bei Gegenwart von saurem schwefelsaurem Kali findet in den angeführten Fällen erst nach einiger Zeit statt, während sie ohne dasselbe in neutraler Lösung sofort eintritt. Das angegebene Verhalten ist nur dem Zink eigen.

Nürnberg, den 18. April 1875.

Concentrirte Schwefelsäure als Reagens auf Molybdänsäure.

Briefliche Mittheilung

von

Franz von Kobell.

Zu den in Ihrer geschätzten Zeitschrift publicirten Angaben von Schönn*) und Maschke**), die Reaction der Molybdänsäure mit Schwefelsäure betreffend, kann ich bemerken, dass ich diese Reaction schon 1831 in meiner »Charakteristik der Mineralien« (p. 169, Anmerkung) und ausführlicher in dem Buche »Grundzüge der Mineralogie« 1838 bekannt gemacht habe. Es heisst da beim Gelbbleierz p. 284: »Wird das Pulver mit concentrirter Schwefelsäure in einer Porzellanschale erhitzt und dann etwas Weingeist zugesetzt, so erhält man sogleich oder nach dem Entzünden des Weingeistes, eine schön lasurblaue Flüssigkeit, (Bleischeelat zeigt dieses Verhalten nicht.)«

München, den 15. Juni 1875.

---

*) Diese Zeitschr. 8, 379.

**) Daselbst 12, 383, auch 14, 192.

Ueber eine Einrichtung zu wesentlicher Beschleunigung beim Filtriren mit der Luftpumpe.

Von

Dr. Walther Hempel.

Aufmerksam gemacht durch den Fleitmann'schen Aufsatz über Filtration, nehme ich Veranlassung eine Einrichtung an Trichtern zum Filtriren unter hohem Druck zu veröffentlichen, welche ich seit ungefähr 5 Jahren im Brauch habe, und die, wie das doppelte Filter, den Zweck hat den Querschnitt der Kanäle, in welchen die durchfiltrirte Flüssigkeit abwärts läuft, zu vergrössern.

Die Beobachtung, dass das Filtriren mit der Bunsen'schen Luftpumpe am schnellsten geht, wenn der Conus nicht ganz schliesst, aber doch noch gut genug passt, um ein Zerreissen des Papiers zu verhindern, brachte mich auf die Idee, in meine Filtrirtrichter ein System von feinen Linien zu ätzen und so künstlich die Zwischenräume, die ein schlecht passender Conus lässt, herzustellen. Zu diesem Zwecke wurden die Trichter inwendig mit Wachs überzogen, mittelst eines Messers feine Striche in das Wachs geritzt, hierauf starke wässrige Flusssäure hineingegossen und etwa 2 — 3 Stunden wirken gelassen. Die Striche wurden so gezogen, dass sie etwa 9—12^{mm} unter der Stelle, wo der Filterrand im Trichter zu liegen kommen sollte, anfingen und von da radial an den Trichterwandungen hinab bis in die Spitze des Trichters liefen. Der obere Theil des Filters liegt so beim Filtriren in einer Breite von 9—12^{mm} auf nicht gerieftem, völlig glattem Glase und bewirkt eine ganz genügende Dichtung, so dass die Luftpumpe zu voller Wirkung kommt. Der untere Theil des Filters aber liegt über einem System von Kanälen, welche die durchfiltrirte Flüssigkeit schnell in die Spitze des Trichters führen.

Nachfolgende Zahlen mögen ein Bild über die Beschleunigung geben, welche man durch diese Einrichtung beim Filtriren erreicht.

Aus einer grossen Anzahl von Versuchen führe ich folgende an:

I. Es wurden je 200 CC. einer Ammoniak, Magnesia und Kalk enthaltenden Flüssigkeit mit ganz gleichen Mengen von Nessler'schem Reagens ausgefällt und bei gleicher Filtergrösse durch dasselbe Papier, denselben Platinconus, ein Mal durch einen gewöhnlichen Trichter, ein anderes Mal durch einen liniirten Trichter filtrirt, mit gleichen Quantitäten Wasser ausgewaschen, übrigens beim Aufbringen des Niederschlags u. s. w. ganz gleich verfahren:

der andere, welcher in eine Spitze ausgezogen ist, nicht mehr als einen Centimeter über die Oberfläche des Paraffins, in welches die Röhre eingesenkt ist, hinaus sieht. Das Paraffinbad d Fig. 14 besteht aus einem kupfernen Cylinder, welcher fast ganz mit Paraffin angefüllt ist und zur Regulirung der Temperatur ein Thermometer enthält. Da die nöthige Temperatur in der Retorte nicht leicht durch Bunsen'sche Gasbrenner zu erzielen ist, so bedient man sich am einfachsten eines kleinen Kohlentroges Fig. 14 e, ähnlich den früher bei Verbrennungen angewandten, und sucht die geeignete Temperatur durch Holzkohlenfeuer zu erhalten. Fig. 14 f ist eine Scheidewand von Eisenblech, welche über den Hals der Retorte gesetzt wird, um den Kautschukring bei m zu schützen.

Fig. 14.



Man wiegt den Theer am besten in einem kleinen dünnwandigen Kölbchen ab, giesst vorsichtig 10 bis 20 Grm. in die Retorte und zwar so, dass der Hals der Retorte nicht davon berührt wird, was leicht durch einige Vorsicht zu erreichen ist, und wiegt das Kölbchen zurück. Hierauf verbindet man die Retorte mit der U-förmigen Röhre durch einen schmalen Kautschukring und senkt diese in das bereits flüssig gemachte Paraffin ein. Nachdem die Temperatur des Paraffins auf 200° C. gebracht worden ist, beginnt man mit glühenden Holzkohlen. von der Seite aus, die Retorte langsam zu erhitzen. Es muss hierbei, hauptsächlich im Anfang, einige Vorsicht angewandt werden, damit die Destillation ruhig von Statten geht und nicht durch Stossen Kohlentheilchen mit übergerissen werden. Nach und nach steigert man die Temperatur, bis alles Flüchtige übergegangen ist. Man muss dabei beachten, dass auch die obere Wölbung der Retorte und der Anfang des Halses gleichmässig und genügend er-

Ich machte es mir zur Aufgabe die genannten Unannehmlichkeiten derart zu beseitigen, dass trotz Beibehaltung der Holzkohle als Feuerungsmaterial die Verbrennung zu einer bequemen und dabei reinlichen Manipulation werde, indem das Herumfliegen von Kohlenasche, sowie die üblichen Windfächer wegfallen.

Den Ofen, welchen ich allen Laboratorien, die über kein Gas verfügen, zur Anwendung empfehlen kann, ist in den Fig. 1—3 auf Taf. III detaillirt angegeben.

Der Mittelkörper A ist im eigentlichen Sinne der alte Liebig'sche Verbrennungsofen mit der Modification, dass er eine doppelte Wandung A_1, A_1, A_1 hat, welche durch Rohrstücke C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 mit einem Windkessel B verbunden ist, und, jedem einzelnen Lufthahn C entsprechend, mit luftdichten Scheidewänden in eine den Hähnen entsprechende Anzahl Luftkammern getheilt ist.

Zudem besitzt der Ofen eine Ueberdachung, wovon die eine Seite doppeltwandig und mit dem Windraum A_1 verbunden ist, während E einfache Verschlussschirme vorstellt.

Die durch F F erzeugte Windmenge, welche in B gesammelt wird, strömt nun durch die Hähne C nach A^1 und erwärmt sich hier, worauf sie bei den Windöffnungen in der aus Figur 1 durch Pfeile ersichtlichen Richtung unmittelbar auf die entzündeten Kohlen wirkt und dieselben in immerwährender heller Gluth erhält. Selbstredend kann die Stärke des zutreibenden Windstromes durch Stellung des Hahnes bei F_2 resp. F_1 geregelt werden. Bei vorschreitender Verbrennung werden nach und nach glühende Kohlen vorgelegt und die entsprechende Windkammer geöffnet.

Soll die Verbrennung unterbrochen werden, so genügt, wenn F_2 gesperrt wird.

Oeffnet man hingegen B_1, so entsteht ein einfacher Luftzug mit schwacher Wärmeentwicklung.

Der ganze Apparat ist aus Schwarzblech luftdicht geniethet und erfüllt alle gestellten Anforderungen bestens.*)

---

*) Der Ofen kann durch das „Commissionscomptoir für Beschaffung chem. phys. Utensilien", Prag, Fischmarkt 682, um den Betrag von 35 Thlr. = 105 M. D/W. bezogen werden, sowie auch vorzügliche schwer schmelzbare Verbrennungsröhren von böhm. Glas à 1 Mark.

Zur Analyse der Schwefelwasser.

Von

R. Fresenius.

Bei der Analyse des Grindbrunnens zu Frankfurt a. M.*) hatte ich wiederum, wie früher bei Untersuchung der Weilbacher Schwefelquelle**) Gelegenheit zu constatiren, dass die gewichtsanalytische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs, durch Fällung desselben mit Kupferchlorid und Ueberführung des im gefällten Schwefelkupfer enthaltenen Schwefels in schwefelsauren Baryt, und die maassanalytische Methode mittelst titrirter Jodlösung, wenn man richtig operirt, ganz übereinstimmende Resultate geben.

Da sich die Art, wie ich die Methoden ausführte, als zweckmässig erwies, theile ich dieselbe und die erhaltenen Resultate nachstehend mit. Ich schicke voraus, dass der Grindbrunnen bei Frankfurt am Main relativ viel Schwefelwasserstoff, eine ziemliche Menge Chlornatrium, mässige Mengen von doppeltkohlensaurem Natron, doppelt kohlensaurem Kalk und doppelt kohlensaurer Magnesia und eine nur sehr geringe Menge freier Kohlensäure neben einer Reihe von anderen in kleinerer Menge vorhandenen Bestandtheilen enthält.

Da sich in dem Wasser auch organische Substanzen finden, und zwar theils solche von harziger, theils solche von humusartiger Natur, wie auch unendlich kleine Spuren flüchtiger Fettsäuren, so mögen auch die Methoden, welche ich zu deren Bestimmung, beziehungsweise Ermittelung anwandte, hier eine Stelle finden.

I. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

a. Gewichtsanalytische Bestimmung.

a) 6008 Grm. Wasser wurden direct aus dem Brunnen in eine überschüssiges Kupferchlorid und Salzsäure enthaltende grosse Stöpselflasche gebracht und die wohl verschlossene Flasche längere Zeit stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag von Schwefelkupfer wurde abfiltrirt, mit bromhaltiger Salzsäure oxydirt und die Lösung alsdann — nach Entfernung des Salzsäureüberschusses — mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden erhalten 0,3861 Grm. schwefelsaurer Baryt, entsprechend Schwefelwasserstoff . . . 0,009377 p. M.

*) Vergl. Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. für 1873—1874, p. 68ff.

**) Chem. Untersuchungen der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau von Dr. R. Fresenius, 5. die Mineralquelle zu Weilbach, Wiesbaden bei Kreidel & Niedner 1856.

den Zweck, eingeschlossene Luft vollständig durch Flüssigkeit verdrängen zu können.*)

Soll das Volumen eines Körpers bestimmt werden, so füllt man bei geöffneten Hähnen b d den ganzen Apparat mit Wasser (eventuell einer anderen Flüssigkeit) bis zur Marke y und notirt den Stand der Schwimmermarke s¹. Hierauf bläst man durch den Gummischlauch g das Wasser in die Bürette hinauf bis genügend wasserleerer Raum im Halse der Flasche H entstanden ist. Nun schliesst man die Hähne b und d, öffnet die Flasche H vorsichtig ohne Wasser zu verlieren, schliesst nach Einführung des zum Versuch dienenden Körpers die Flasche wieder und lässt endlich nach Oeffnung der Hähne das Wasser bis zur Marke y steigen. Das Wasser in der Bürette wird nun dem Volumen des Körpers entsprechend höher stehen, etwa bei s'' und die Differenz zwischen der ersten und zweiten Bürettenablesung drückt das gesuchte Volumen in Cubikcentimetern aus. Macht man mehrere Bestimmungen hintereinander, so lässt man das überflüssig werdende Wasser durch den Hahn i austreten. Schwimmende Körper werden durch die trichterförmige Erweiterung t untergetaucht.

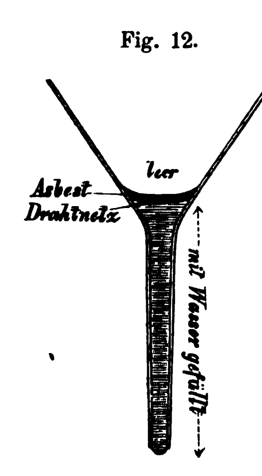
Göttingen, im Mai 1875.

Asbestfilter.

Von

Albert Sauer.

Fig. 12.



Wenn man den Kohlenstoff in Roheisen, Stahl etc. durch Behandlung derselben mit Kupferchlorid oder Chlornatrium und Kupfervitriol abgeschieden hat, sammelt man ersteren häufig zunächst auf einem Asbestfilter. Ein solches stellt man sich nach meinen Erfahrungen am besten her, indem man ein rundes Stück Kupfer- oder besser Platin-Drahtnetz etwas in einen Trichter drückt und dann mit Wasser aufgeschüttelten Asbest aufgiesst, bis das Filter dicht geworden, d. h. bis

*) Der Stopfen kann, wie aus den Fig. 7—9 ersichtlich, auch anders construirt sein. Der untere Theil der Röhre kann namentlich bei Bestimmung schwerer Körper wegfallen. Fig. (9) etc.

handensein nur äusserst geringer Spuren eine grosse Wassermenge in Arbeit genommen werden musste und dadurch die Ausfällung der in dem Abdampfungsrückstande enthaltenen sehr grossen Menge von an Alkalimetalle gebundenem Chlor durch schwefelsaures Silberoxyd unthunlich wurde. Ich verdampfte daher eine grosse Wassermenge auf einen kleinen Rest, filtrirte die stark alkalische Flüssigkeit, setzte nach und nach verdünnte Schwefelsäure zu bis zur Neutralität, dann noch ein wenig mehr. Die nun etwas saure Lösung wurde in einem Destillationsapparate erhitzt und bis auf einen kleinen Rest abdestillirt. Das etwas saure Destillat neutralisirte man mit Baryt, verdampfte zur Trockne und behandelte den Rückstand mit absolutem Alkohol unter Erwärmen. Die Lösung liess man verdunsten und wiederholte die Behandlung mit absolutem Alkohol. Nach Verdunstung des Alkohols blieb eine Spur Rückstand, welche sich in Wasser löste. Die Lösung enthielt kein Chlor, aber deutlich Baryt, und entwickelte, fast zur Trockne verdampft, mit einem Tröpfchen Schwefelsäure versetzt und schwach erwärmt, sauer reagirende Dämpfe und einen unverkennbaren Geruch nach flüchtigen Fettsäuren. In dem beim Behandeln mit absolutem Alkohol gebliebenen geringen Rückstand der Barytsalze liess sich durch Ausziehen mit Wasser und Prüfung der Lösung mittelst Quecksilberchlorids Ameisensäure nicht mit Bestimmtheit nachweisen.

Zur quantitativen Bestimmung der sonstigen organischen Substanzen wurden 13484 Grm. Grindbrunnenwasser eingedampft und der vollkommen trockene und zerriebene Rückstand mit vollkommen reinem, eigens umdestillirtem absolutem Alkohol ausgezogen. Man erhielt eine Lösung a und einen Rückstand b.

Die Lösung a hinterliess beim Verdampfen in einer Glasretorte einen Rückstand, welcher in Wasser fast vollkommen löslich war. Die wässrige Lösung, durch ein kleines Asbestfilter filtrirt, hinterliess auf diesem eine Spur Harz. Man löste dasselbe nach dem Auswaschen und Trocknen in Alkohol, liess letzteren in einem gewogenen Platinschälchen verdunsten und wog den Rückstand. Er betrug 0,0040 Grm., entsprechend 0,000296 p. M. Die wässrige von dem Harze abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit b vereinigt.

Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand b wurde mit Wasser ausgezogen und die Lösung sammt der vom Harze abfiltrirten mit Schwefelsäure angesäuert und längere Zeit erwärmt, um alle Kohlensäure auszutreiben. Man dampfte alsdann unter Zusatz von frisch ausgeglühtem, ganz kohlensäurefreiem Bleioxyd zur Trockene, mengte den Rückstand mit chromsaurem Bleioxyd im Ueberschuss und unterwarf ihn der Ele-

mentaranalyse. Man erhielt 0,2324 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,06339 Grm. Kohlenstoff oder 0,10929 Grm. humusartiger Substanz, wenn man in dieser mit Fr. Schulze*) 58 Proc. Kohlenstoff annimmt. entsprechend 0,008105 p. M.

Der in Alkohol und Wasser unlösliche Rückstand löste sich in verdünnter Salzsäure ohne Abscheidung von weiterer organischer Substanz auf.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Ueber das Rothholz als Indicator bei maassanalytischen Operationen. Im Gegensatze zu den Angaben der meisten Werke über Titriranalyse ist F. Stolba**) auf Grundlage mehrjähriger Erfahrung zu dem Resultate gelangt, dass wir im Rothholze einen ganz ausgezeichneten Indicator für gewisse acidimetrische und alkalimetrische Bestimmungen besitzen, der nur in manchen Fällen dem Lackmus weicht, in manchen demselben entschieden vorzuziehen ist und der Carmintinctur an Empfindlichkeit nicht nachsteht. Zwei Umstände sind es jedoch, die besonders hervorgehoben werden müssen. Der eine betrifft die Nothwendigkeit, jede derartige Operation bei Siedhitze vorzunehmen, der zweite, an Stelle eines Auszuges des Rothholzes, welcher bald verdirbt, kleine Splitter des Holzes anzuwenden, von denen man einen Vorrath in einem gut verschlossenen Glase bereit hält. Zu den meisten Operationen genügen Splitter von der halben Grösse eines Gerstenkornes, oft noch viel weniger. Das Rothholz gewährt die Annehmlichkeit, die Säuren z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure geradezu auf kohlensaures Natron stellen zu können, und einen Farbenübergang, der so deutlich ist, dass man selbst betreffs eines Tropfens einer $^1/_{10}$ normalen Säure nicht im Zweifel sein kann. Nehmen wir z. B. den Fall, es sollte bestimmt werden, wie viel einer titrirten Salzsäure 100 CC. eines Brunnen-

*) Journ. f. prakt. Chem. 47, 241.

**) Sitzungsber. d. k. böhm. Gesellsch. der Wissensch.; vom Verf. eingesandt.

wassers zur Neutralisirung der Carbonate des Calciums, Magnesiums (und Natriums) erfordern. Man erhitzt dies Wasserquantum in einem Kolben von böhmischem Glase und gibt einen Splitter des Rothholzes hinzu. Das Wasser färbt sich dunkelroth und nun tropft man vorsichtig titrirte Säure hinzu, während man das Wasser in's Kochen bringt. So lange noch kohlensaure Salze anwesend sind, besteht die Farbenveränderung darin, dass die Flüssigkeit weniger roth, schliesslich gelbroth wird, beim längeren Kochen jedoch wieder ganz deutlich dunkelroth erscheint. Fügt man wiederum vorsichtig Säure hinzu, so gelangt man zu dem Punkte, wo sich die Flüssigkeit deutlich gelbgrün färbt, und auch bei längerem Kochen dieselbe Farbe behält. Dieser Punkt ist so scharf zu beobachten, dass man bei Bestimmungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien und Erden bei wiederholter Arbeit vollkommen übereinstimmende Resultate erhält, und dass ferner die geringste Menge einer titrirten Lauge z. B. von $^1/_{10}$ normaler Sodalösung die deutlichste alkalische Reaction (Rothfärbung) bewirkt.

Mit Hülfe desselben Indicators kann man mit derselben Leichtigkeit Säuren titriren, indem man sich an den Eintritt der alkalischen Reaction: aus Grün in Roth, hält. Man erkennt dabei auch sofort, ob eine Analyse nicht überstürzt worden, weil die alkalische Reaction bei Ueberschuss von Alkali immer stärker wird. In diesem letzteren Falle geht man mit titrirter Säure zurück und vollendet die Analyse mit Vorsicht, indem man sich nunmehr an den Eintritt der gelbgrünen Färbung hält, und die Menge der verbrauchten Säure in Abzug bringt.

Der Verfasser hat in dieser Art sehr viele, durch andere Bestimmungen controlirte Analysen mit dem besten Resultate durchgeführt, und gefunden, dass die untersuchten Proben sehr oft noch zu anderen maassanalytischen Bestimmungen an demselben Quantum dienen können. Wäre beispielsweise in einer Soda- oder Pottaschen-Probe neben dem Alkali auch noch der Chlorgehalt maassanalytisch zu bestimmen, so verfährt man der Art:

Die entsprechend verdünnte Lösung eines gewogenen Quantums der Probe wird im Kolben zum Kochen erhitzt, und ein Splitter Rothholz von der Dicke und $^1/_3$ der Länge einer gewöhnlichen Stecknadel hinzugefügt, der für diesen Versuch genug Farbstoff enthält. Man arbeitet mit titrirter (chemisch reiner, also chlorfreier) Salpeter- oder Schwefelsäure, bis eine auch im Kochen verbleibende grüne Färbung eintritt und lässt hierauf vollkommen erkalten. Fügt man nun chromsaures Alkali als Indicator

hinzu, so lässt sich das Chlor nach der Methode von Mohr ganz scharf bestimmen, da die kleinen Mengen des Farbstoffes dieser Bestimmung nicht im Wege stehen. Die Farbenübergänge werden jedoch weniger empfindlich, wenn kleine Mengen von Thonerde oder Eisenoxyd zugegen sind. *)

Schliesslich werde noch bemerkt, dass die Reaction bei Lampen- oder Gaslicht ebenso deutlich ist, wie beim Tageslichte.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes. J. Piccard **) hat verschiedene Arten der Schmelzpunktsbestimmung geprüft und sich überzeugt, dass sie nicht selten an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen. Das gewöhnliche Verfahren, welches darin besteht, dass man die Capillarröhre, in welcher die Substanz sich befindet, an ein Thermometer befestigt, in ein Wasser-, Oel- oder Paraffinbad taucht und den Augenblick beobachtet, wo die Masse, welche im festen Zustande undurchsichtig war, eben durchsichtig wird, bietet den grossen Nachtheil, auf einer blossen Nuanceänderung zu beruhen. In einem klaren Wasserbade, bei günstigem Lichte und mit guten Augen beobachtet, ist dieser Augenblick der Farbenänderung für die meisten Substanzen sehr scharf. Liegt hingegen der Schmelzpunkt sehr hoch, ist das Paraffinbad durch wiederholten Gebrauch gefärbt und trübe, ist das Auge durch das gleichzeitige Anstarren des Quecksilberfadens und der Substanz schon ermüdet, nimmt ferner die Substanz — wovon auffallende Beispiele bekannt sind — vor dem Schmelzen eine durchschimmernde Beschaffenheit oder eine dunkle Farbe an, so sind in ungünstigen Fällen Beobachtungsfehler von 10—20° keine Unmöglichkeit. Es kann deshalb zuweilen erwünscht sein, das gewöhnliche Kriterium des Schmelzens durch ein anderes weit sichtbareres

---

*) Obgleich das Rothholz gegen kleine Spuren weniger empfindlich ist als die Carmintinctur, so leidet doch die Schärfe der Bestimmung, indem z. B. bei Anwesenheit der Thonerde der Uebergang aus der alkalischen in die saure Reaction durch eine gelbröthliche Farbe angezeigt wird. In solchen zweifelhaften Fällen hält man sich entweder an die alkalische Reaction, da hier die deutlich rothe Färbung besser in die Augen fällt, und man bei einiger Uebung dieselben Resultate erhält, wie beim Lackmus, oder man wendet blos den letzteren Indicator an.

Auch wenn man organische Säuren oder saure Salze derselben zu bestimmen hat, verdient der Lackmus den Vorzug, da bei diesen der Farbenübergang nicht so scharf und deutlich ist, wie bei den stärkeren Mineralsäuren.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 8, 687.

Indicium zu ersetzen; der Verfasser schlägt dafür eine rasche Bewegung vor.*) Er bedient sich der in Fig. 15 dargestellten Vorrichtung.

Fig. 15.

Eine gewöhnliche Glasröhre wird 2—3 Centimeter vor ihrem Ende trichterförmig verengt, weiter unten capillarisch ausgezogen und an dieser Stelle U-förmig gebogen. Man bringt etwas von der Substanz durch den weiten Schenkel hinein, erhitzt sie zum Schmelzen, so dass sich unten an der Biegung, da wo die Röhre anfängt capillar zu werden, ein kleiner Pfropfen a bildet; dann schmilzt man den weiten Schenkel an der vorher verengten Stelle zu und lässt den dünnen langen Schenkel offen. Ueber der Substanz befindet sich nun ein grosser Luftbehälter b. Man befestigt mit einem Kautschukring die Capillarröhre an's Thermometer, so dass die Substanz in die Mitte der Thermometerkugel, der Luftbehälter unter das Niveau des Paraffinbades zu stehen kommt und erhitzt das Bad im Becherglase unter Umrühren mit einem geeigneten Rührer. In dem Augenblick, wo die Substanz schmilzt, wird sie durch die zusammengedrückte Luft des Behälters mit Kraft in die Capillarröhre hinaufgeschnellt. Die Bewegung ist so plötzlich, dass die Beobachtung an Schärfe nichts zu wünschen übrig lässt. Es ist nicht zu befürchten, dass dieses durch Erweichen der Substanz vor dem eigentlichen Schmelzen geschieht, weil an dieser Stelle die Röhre conisch ist und der Pfropfen durch den Druck nur fester hineingepresst wird; eher ist zu erwarten, dass das Steigen erst nach vollständig erfolgtem Schmelzen eintritt, darum fallen die Resultate eine Kleinigkeit zu hoch aus, wenn man zu viel Substanz und eine zu weite Capillarröhre nimmt. Es ist durchaus nothwendig, dass die Substanz in ihrer ganzen Masse auf einmal schmilzt. Der einzige Fall, wo dieses Verfahren nicht ohne Weiteres anwendbar ist, zeigt sich bei denjenigen Substanzen, welche beim Erstarren sich stark zusammenziehen; der Verschluss der Capillarröhre ist alsdann undicht und die Luft des Behälters kann sich ungehindert ausdehnen; beim

*) Vergl. hierzu auch die Vorschläge von E. Kopp bezüglich der Schmelzpunktsbestimmung, diese Zeitschrift **12**, 210; ferner die von J. Löwe empfohlene Methode, bei welcher als Indicium das Läuten einer elektrischen Schelle benutzt wird, diese Zeitschrift **11**, 211.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber die quantitative Bestimmung des Anthracens im Steinkohlentheer.

Von

Carl Nicol.

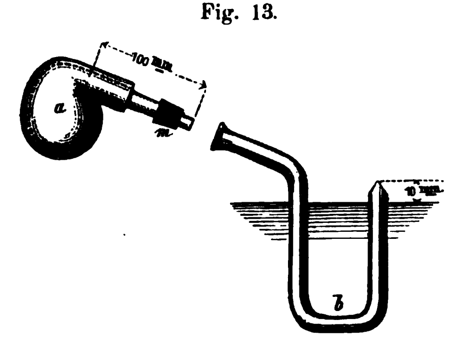
Es wird gewiss für Viele nicht unangenehm sein, einige Anhaltspunkte über die quantitative Bestimmung des Anthracens im Steinkohlentheer zu erhalten, da es bis zur Stunde nicht möglich gewesen ist, dessen im Theer enthaltene Menge auf analytischem Wege festzustellen.

Obgleich nachstehende Methode auf Vollkommenheit keinen Anspruch machen kann, so bin ich doch der Ueberzeugung, dass sie dem Fabrikanten ein Mittel an die Hand gibt, die maximale Ausbeute an Anthracen zu bestimmen.

Die Bestimmung beruht ebenso wie die von Luck*) angegebene Methode zur Bestimmung des Anthracengehaltes des Rohanthracens, auf der Unlöslichkeit des Anthrachinons in kalter verdünnter Essigsäure und kann nur als Zusatz zu vorstehender Arbeit angesehen werden.

Durch Versuche, welche ich anstellte, den Theer direct zu oxydiren kam ich zu dem Resultat, dass die vorhandene Kohle sowie die leichtflüchtigen Körper der Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon hemmend in den Weg treten. Es lag natürlich am nächsten, diese beiden Bestandtheile des Theers durch Destillation zu entfernen, wie dies ebenfalls in der Praxis zu geschehen pflegt.

Fig. 13.



Eine kleine Glasretorte, deren Hals bis auf 10 Centimeter abgeschnitten ist, wird nach üblicher Art mit einem dünnen Lehmbeschlag versehen und mittelst eines Gummirings mit der, als Dephlegmator wirkenden U-förmigen Röhre b Fig. 13 verbunden. Es ist darauf zu achten, dass der eine Schenkel der Röhre b nicht zu viel gebogen ist und dass

*) Diese Zeitschr. 12, 347 u. 13, 251.

Auch Schwefel und dessen Verbindungen lassen sich auf diese Weise durch die eintretende Heparreaction erkennen.

Ueber die Verdichtung der Luft auf der Oberfläche des Platins hat J. Lawrence Smith*) einige Beobachtungen veröffentlicht.

Wägt man ein reines Platingefäss, reibt es dann gut mit einem Stück trockenen weichen Papiers ab und bringt es wieder auf die Wagschale, so zeigt sich, dass es an Gewicht abgenommen hat und zwar beträgt die Gewichtsabnahme bei einem Platintiegel von gewöhnlicher Grösse 2 Milligramme oder mehr. Lässt man das Gefäss 15—20 Minuten auf der Wage stehen, so hat es sein ursprüngliches Gewicht wiedererlangt. Diese Verschiedenheit des Gewichtes hat man gewöhnlich der Feuchtigkeit zugeschrieben; der Verfasser hat nun durch seine Versuche festgestellt, dass Feuchtigkeit nicht die Ursache davon ist.

Eine neue Platinschale mit flachem Boden, deren Durchmesser 4 und deren Höhe 2 Centimeter betrug und welche eine Gesammtoberfläche (Innen- und Aussenwandung) von etwa 50 Quadratcentimeter hatte, wurde zunächst durch Kochen mit Aetznatronlauge gründlich gereinigt, mit destillirtem Wasser völlig abgewaschen, zur Rothgluth erhitzt und nach einstündigem Stehen, zum Behufe der Abkühlung, gewogen. Dann wurde sie von der Wage genommen und mit reinem Filtrirpapier abgerieben ohne stark aufzudrücken und indem man Sorge trug, soweit thunlich keinen Theil der Oberfläche zu vergessen. Als nun die Schale wieder auf die Wage gebracht wurde, zeigte es sich, dass sie um 2 Milligramm an Gewicht abgenommen hatte; nach 20 Minuten langem Stehen hatte sie wieder ihr ursprüngliches Gewicht angenommen. Jetzt brachte man die Schale in einen Exsiccator über Schwefelsäure und liess sie 6 Stunden darin; nach Ablauf dieser Zeit war ihr Gewicht genau dasselbe wie vor dem Einbringen in den Exsiccator; nachdem man sie neuerdings mit Filtrirpapier abgerieben, wie oben angegeben, zeigte sich wieder eine Gewichtsabnahme von 2 Milligramm, nach 15—20 Minuten kehrte die Schale zum ursprünglichen Gewicht zurück. Nunmehr wurde die Schale in ein geschlossenes Gefäss gebracht, in welchem durch Einlegen nassen Papieres die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt war und 6 Stunden darin gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit war das Gewicht ebenso wie vor dem Einbringen in die mit Feuchtigkeit gesättigte Luft.

---

*) Chem. News **31**, 55.

Es geht daraus hervor, dass das Verweilen in einer trockenen oder feuchten Atmosphäre ohne Einfluss auf das Gewicht eines Platingefässes ist, dass sich aber auf der Oberfläche des Platins stets eine Schicht verdichteter Luft befindet, welche durch Reiben entfernt werden kann.

Für den Chemiker folgt daraus die Regel, dass man Platingefässe nicht gleich nach dem Abreiben wägen darf, sondern erst einige Zeit nachher.

Eine tausendtheilige Thermometerscala bringt J. Williams*) in Vorschlag. Er empfiehlt als Nullpunkt der Scala den Gefrierpunkt des Quecksilbers, gleich — 40° C., und als Endpunkt derselben den Siedepunkt des Quecksilbers, gleich 360° C., zu nehmen und den Zwischenraum in 1000 Theile zu theilen. Der Gefrierpunkt des Wassers liegt dann bei 100° und der Siedepunkt bei 360°; 15 solcher Grade sind gleich 2° C.

Ueber Hirn's Luftthermometer und dessen Anwendung zur Bestimmung der Feuchtigkeit der Dämpfe und der Temperatur der Heizgase hat O. Hallauer**) interessante Mittheilungen veröffentlicht, auf welche wir hier nur aufmerksam machen können.

Gasentwickelungsapparate haben C. J. Woodward***) und Hermann Kämmerer†) construirt. Woodward gibt zwei Apparate an, von denen der eine für Gasentwicklungen in grösserem, der andere für solche in kleinerem Maassstabe bestimmt ist. Ersterer ist eine Modification des in dieser Zeitschrift **8**, 139 beschriebenen und daselbst Taf. III Fig. 1 abgebildeten Seelhorst'schen Apparates; der Hahn F und das Gefäss C (siehe die Fig. a. a. O.) fehlen, das Heben und Senken des Säurestandes wird durch Eintauchen oder Herausziehen eines Klotzes G bewerkstelligt, welcher an einer über zwei Rollen laufenden Schnur befestigt ist, wie dies aus Figur 16 (a. f. Seite) ohne weitere Erklärung ersichtlich ist. Der zweite für Entwickelungen in kleinerem Maassstabe bestimmte beruht auf gleichem Princip wie der in dieser Zeitschrift **11**, 429 beschriebene und abgebildete Wartha'sche Apparat und unterscheidet sich auch in der Form nur unwesentlich von letzterem.

*) Chem. News **31**, 214.

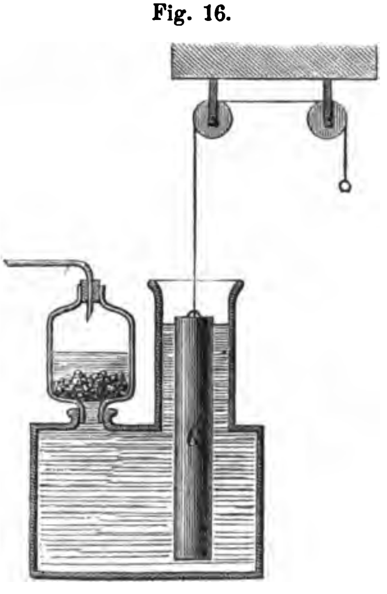
) Bull. de la société industrielle de Mulhouse 1874 p. 417 und Dingler's pol. Journ. **215, 511.

***) Chem. News **28**, 209.

†) Ber. d. deutsch. chem Gesellsch. z. Berlin **7**, 1724.

Der von Kämmerer empfohlene Gasentwicklungsapparat ist eine Modification des in dieser Zeitschrift 3, 358 beschriebenen und abgebildeten Pisani'schen Apparates. Einzelne Theile desselben sind in der Form den bekannten Apparaten von Brugnatelli*) und Mohr**) nachgebildet. Mit dem Entwicklungsapparate sind die zur Reinigung des Gases erforderlichen Wasch- und Trockenapparate auf einem eleganten Gestell in compendiöser Weise vereinigt.

Fig. 16.



Bezüglich des Gebrauchs der bekannten Kipp'schen Apparate zu Gasentwickelungen macht Jul. Löwe***) darauf aufmerksam, dass die Zuleitungsröhre, die zugleich Abflussröhre für das Säuregemisch ist, in Folge der Salzbildung, selbst wenn sie mässig weit ist, öfters zukrystallisirt, so dass entweder eine Spannung innerhalb des Apparates sich einstellt oder im anderen Falle das Säuregemisch unausgenützt vom chemischen Gaserzeuger, selbst bei geöffnetem Hahne, getrennt bleibt, sobald nämlich der Krystallansatz nach längerem Gebrauche bei geschlossenem Hahn erfolgte. Dieser Uebelstand lässt sich nach den Erfahrungen des Verfassers auf äusserst einfache Weise beseitigen, wenn man die in die untere Kugel mündende Spitze des oberen beweglichen Säurebehälters innen und aussen mit einer dünnen Talgschicht überzieht, etwa bis zur Hälfte der mittleren Kugel des Apparates. Dort ist der Durchmesser des conisch zulaufenden oberen Gefässes schon so beträchtlich, dass durch eine etwaige Krystallablagerung der Gang des Apparates nicht gehemmt wird. Da die mit dem Fettüberzug versehenen Glasflächen von der Flüssigkeit nicht benetzt werden, so gewähren sie auch einer Krystallablagerung keine Anhaftungspunkte.

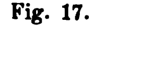
*) Diese Zeitschrift 6, 389 mit Abbildung auf Taf. III desselben Jahrganges.
**) Diese Zeitschrift 7, 179.
***) Dingler's polytechn. Journ. 209, 25.

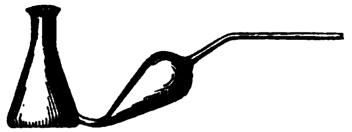
Neue Quecksilberluftpumpen respective Modificationen bekannter Apparate dieser Art haben Joule,*) Mendelejew**) und De La Marismas***) angegeben, bezüglich deren wir uns jedoch mit dem Hinweise auf die Originalabhandlungen begnügen müssen.

Modificationen einiger Apparate hat J. Volhard angegeben. Die bekannten Erdmann'schen Schwimmer werden meist bald durch Oxydation des Quecksilbers im Innern mit einer grauen oder gelben Schicht belegt und dadurch undurchsichtig. Dieselben sind dann unbrauchbar, da man den hinteren Theil des Kreisstriches nicht mehr sehen kann. Der Verfasser räth †) den erwähnten Missstand dadurch zu beseitigen, dass man das Quecksilber von dem oberen Theil des Schwimmers, der die Kreismarke trägt, gänzlich absperrt. Zu diesem Zweck wird an das untere, stark zusammengezogene Ende des Schwimmers eine kleine Kugel geblasen. In diese bringt man das zur Beschwerung nöthige Quecksilber und lässt dann das Glas zwischen der Quecksilberkugel und dem oberen cylindrischen Theil zum massiven Stäbchen zusammenlaufen.

Bei der Péligot'schen Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens der Stickstoffbestimmung ††) gibt man dem Absorptionsapparat zweckmässig eine solche Form, dass man die Titrirung in dem Absorptionsapparat selbst ausführen kann. Péligot empfahl zu diesem Zweck die nach ihm genannte Kugelröhre. Volhard†††) schlägt einen neuen, in Figur 17 abgebildeten Apparat vor. Es ist der Varrentrapp-Will'sche Apparat, der jedoch statt in einer Kugel mit Spitze in einem 150—200 CC. fassenden Erlenmeyer'schen Kölbchen endigt. Das birnförmige Gefäss ist an dem Kölbchen derart angeblasen, dass der Apparat frei steht. Die starke Steigung des birnförmigen Ansatzes ist durchaus nothwendig, um bei raschem Zurücksteigen der Flüssigkeit ein

Fig. 17.





*) Chem. News 29, 89.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 7, 731.

***) Compt. rend. 79, 676.

†) Ann. Chem. 176, 240.

††) Beschrieben in R. Fresenius Anleitung zur quantitat. chem. Analyse 5. Aufl. p. 606.

†††) Ann. Chem. 176, 282.

handensein nur äusserst geringer Spuren eine grosse Wassermenge in Arbeit genommen werden musste und dadurch die Ausfällung der in dem Abdampfungsrückstande enthaltenen sehr grossen Menge von an Alkalimetalle gebundenem Chlor durch schwefelsaures Silberoxyd unthunlich wurde. Ich verdampfte daher eine grosse Wassermenge auf einen kleinen Rest, filtrirte die stark alkalische Flüssigkeit, setzte nach und nach verdünnte Schwefelsäure zu bis zur Neutralität, dann noch ein wenig mehr. Die nun etwas saure Lösung wurde in einem Destillationsapparate erhitzt und bis auf einen kleinen Rest abdestillirt. Das etwas saure Destillat neutralisirte man mit Baryt, verdampfte zur Trockne und behandelte den Rückstand mit absolutem Alkohol unter Erwärmen. Die Lösung liess man verdunsten und wiederholte die Behandlung mit absolutem Alkohol. Nach Verdunstung des Alkohols blieb eine Spur Rückstand, welche sich in Wasser löste. Die Lösung enthielt kein Chlor, aber deutlich Baryt, und entwickelte, fast zur Trockne verdampft, mit einem Tröpfchen Schwefelsäure versetzt und schwach erwärmt, sauer reagirende Dämpfe und einen unverkennbaren Geruch nach flüchtigen Fettsäuren. In dem beim Behandeln mit absolutem Alkohol gebliebenen geringen Rückstand der Barytsalze liess sich durch Ausziehen mit Wasser und Prüfung der Lösung mittelst Quecksilberchlorids Ameisensäure nicht mit Bestimmtheit nachweisen.

Zur quantitativen Bestimmung der sonstigen organischen Substanzen wurden 13484 Grm. Grindbrunnenwasser eingedampft und der vollkommen trockene und zerriebene Rückstand mit vollkommen reinem, eigens umdestillirtem absolutem Alkohol ausgezogen. Man erhielt eine Lösung a und einen Rückstand b.

Die Lösung a hinterliess beim Verdampfen in einer Glasretorte einen Rückstand, welcher in Wasser fast vollkommen löslich war. Die wässrige Lösung, durch ein kleines Asbestfilter filtrirt, hinterliess auf diesem eine Spur Harz. Man löste dasselbe nach dem Auswaschen und Trocknen in Alkohol, liess letzteren in einem gewogenen Platinschälchen verdunsten und wog den Rückstand. Er betrug 0,0040 Grm., entsprechend 0,000296 p. M. Die wässrige von dem Harze abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit b vereinigt.

Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand b wurde mit Wasser ausgezogen und die Lösung sammt der vom Harze abfiltrirten mit Schwefelsäure angesäuert und längere Zeit erwärmt, um alle Kohlensäure auszutreiben. Man dampfte alsdann unter Zusatz von frisch ausgeglühtem, ganz kohlensäurefreiem Bleioxyd zur Trockene, mengte den Rückstand mit chromsaurem Bleioxyd im Ueberschuss und unterwarf ihn der Ele-

mentaranalyse. Man erhielt 0,2324 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,06339 Grm. Kohlenstoff oder 0,10929 Grm. humusartiger Substanz, wenn man in dieser mit Fr. Schulze*) 58 Proc. Kohlenstoff annimmt. entsprechend 0,008105 p. M.

Der in Alkohol und Wasser unlösliche Rückstand löste sich in verdünnter Salzsäure ohne Abscheidung von weiterer organischer Substanz auf.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

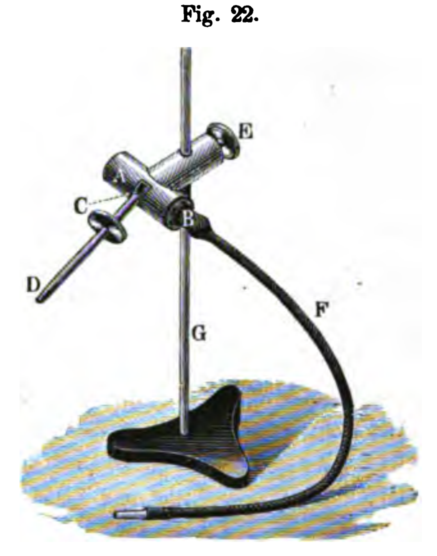
Ueber das Rothholz als Indicator bei maassanalytischen Operationen. Im Gegensatze zu den Angaben der meisten Werke über Titriranalyse ist F. Stolba**) auf Grundlage mehrjähriger Erfahrung zu dem Resultate gelangt, dass wir im Rothholze einen ganz ausgezeichneten Indicator für gewisse acidimetrische und alkalimetrische Bestimmungen besitzen, der nur in manchen Fällen dem Lackmus weicht, in manchen demselben entschieden vorzuziehen ist und der Carmintinctur an Empfindlichkeit nicht nachsteht. Zwei Umstände sind es jedoch, die besonders hervorgehoben werden müssen. Der eine betrifft die Nothwendigkeit, jede derartige Operation bei Siedhitze vorzunehmen, der zweite, an Stelle eines Auszuges des Rothholzes, welcher bald verdirbt, kleine Splitter des Holzes anzuwenden, von denen man einen Vorrath in einem gut verschlossenen Glase bereit hält. Zu den meisten Operationen genügen Splitter von der halben Grösse eines Gerstenkornes, oft noch viel weniger. Das Rothholz gewährt die Annehmlichkeit, die Säuren z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure geradezu auf kohlensaures Natron stellen zu können, und einen Farbenübergang, der so deutlich ist, dass man selbst betreffs eines Tropfens einer $^1/_{10}$ normalen Säure nicht im Zweifel sein kann. Nehmen wir z. B. den Fall, es sollte bestimmt werden, wie viel einer titrirten Salzsäure 100 CC. eines Brunnen-

*) Journ. f. prakt. Chem. 47, 241.

**) Sitzungsber. d. k. böhm. Gesellsch. der Wissensch.; vom Verf. eingesandt.

Die in der nebenstehenden Figur 22 abgebildete Standvorrichtung ist von anderen Constructionen dadurch unterschieden, dass sie sich an Theile eines gewöhnlichen Löthrohres, ohne dessen sonstige Verwendung zu beschränken, anbringen lässt und einen nach jeder beliebigen Richtung hingehenden Luftstrom hervorzubringen gestattet. Die Messinghülse A, zur Aufnahme des Windkastens B bestimmt, ist am Stativ G auf und ab beweglich, sowie im Kreise drehbar und kann mittelst der Klemmschraube E überall festgestellt werden. Die Hülse besitzt einen Querschnitt C, welcher sich über die Hälfte ihres Umfangs erstreckt und eine Breite hat, die dem Durchmesser des Seitenrohres D entspricht. Dieser Ausschnitt dient dazu, den Windkasten mit dem eingefügten Seitenrohre so drehen zu können, dass letzterem jede Neigung gegeben werden kann. Einer von selbst eintretenden Drehung des Windkastens wird durch einen an der Hülse angebrachten, klemmenden Spalt vorgebeugt. Das Einblasen der Luft geschieht durch den mit länglichem Mundstück versehenen Kautschukschlauch F. Nimmt man Seitenrohr und Windkasten aus der Hülse und ersetzt den Kautschukschlauch durch ein Windrohr, so besitzt man ein Löthrohr von der gewöhnlichen Form.*)

Fig. 22.



Ein Spectroskop à vision directe mit Mikrometerscala, auf welches hier nur aufmerksam gemacht werden kann, hat H. R. Procter**) construirt.

Ein Ocularmikrometer für Spectroskope hat O. N. Rood***) angegeben.

---

*) Die ganze Vorrichtung sammt Löthrohr kann von Mechanikus Bornhardt in Braunschweig bezogen werden.

) Chem. News **27, 149.

***) Am. Journ. of Science and Arts [3 ser.] **6**, 44.

Einige Apparate zu calorimetrischen Untersuchungen hat Berthelot*) in einer ausführlichen Abhandlung beschrieben, auf die wir hier nur aufmerksam machen können.

Anwendung des Schwefelwasserstoffes als Reagens. Josiah P. Cooke jun.**) empfiehlt destillirtes Wasser in Glasflaschen unter $1\frac{1}{2}$—2 Atmosphären Druck zu sättigen und die zur jedesmaligen Verwendung erforderliche Menge aus diesen Gefässen in ähnlicher Art wie das Sodawasser aus einem Syphon zu entnehmen. Die Glasflaschen sind zu dem Ende mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen. Durch die Bohrungen desselben gehen zwei oben rechtwinklig umgebogene und mit extrastarkem Kautschukschlauch und Quetschhähnen verschliessbare Glasröhren, deren eine bis auf den Boden der Flasche reicht, während die andere unter dem Stopfen endigt. Bezüglich des von dem Verfasser zur Sättigung des Wassers mit Schwefelwasserstoff unter Druck angegebenen Apparates muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

W. Skey***) empfiehlt zur Bereitung von Schwefelwasserstoffgas gleiche Theile granulirten Zinkes und Bleiglanzes in kleinen Stücken in einem Gasentwickelungsapparat mit verdünnter Salzsäure (etwa 1 Theil Salzsäure auf 20 Theile Wasser) zu behandeln. Es tritt sofort eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein, welche in genügender Stärke und Regelmässigkeit längere Zeit hindurch fortdauert. Dem Schwefelwasserstoffgas sind kleine Mengen von Wasserstoff nebst Spuren von Salzsäure beigemischt. Letztere lässt sich leicht entfernen, wenn man das Gas vor der Anwendung durch etwas kohlensauren Kalk streichen lässt; die Gegenwart von Wasserstoff aber ist für die gewöhnliche Anwendung ohne Nachtheil.

Will man grössere Mengen von Schwefelwasserstoff darstellen, so räth der Verfasser, je ein grösseres Stück von Bleiglanz und amalgamirtem Zink in einen geeigneten Apparat mittelst Drähten einzuhängen, welche durch den Kork hindurchgehen, der auch das Entbindungsrohr trägt, und welche mittelst geeigneter Verbindungsschrauben mit einander in Contact gebracht werden können. Trägt man Sorge eine directe Berührung des Zinks und des Bleiglanzes auszuschliessen, so hört die Gasentwicklung

*) Annales de chim. et de phys. [5 sér.] 5, 5.
**) Boston Journal of Chemistry durch Am. Chemist 4, 173.
***) Chem. News 27, 161.

augenblicklich auf, wenn man die Verbindung der Drähte unterbricht, und beginnt sofort, wenn man sie wieder herstellt.

Der Verfasser bemerkt übrigens, dass statt des Bleiglanzes jedes Schwefelmetall angewendet werden könnte, welches ein Leiter der Elektricität ist.

Ueber die Darstellung, Reinigung, Aufbewahrung und Anwendung der Kieselflusssäure hat F. Stolba*) Mittheilungen gemacht.

Zum Behufe der Darstellung der Kieselflusssäure empfiehlt es sich, das auf diese oder jene Art erhaltene Kieselfluorgas durch heisses Wasser, an Stelle des allgemein angewandten kalten Wassers, absorbiren zu lassen.

Der Verfasser wendet zumeist ein solches von 60—70° C. an und findet, dass das Kieselfluorgas viel leichter absorbirt wird, indem die ausgeschiedene Kieselsäure von der heissen Flüssigkeit viel leichter benetzt wird. Ein Verstopfen des Gasleitungsrohres durch Kieselerde ist nicht zu befürchten, falls es nur nicht allzueng ist. Bezüglich der Schwefelsäure, die man zur Darstellung des Kieselfluorgases anwendet, wäre ferner zu bemerken, dass man für arsenfreie Kieselflusssäure auch eine solche Schwefelsäure verwenden muss, da die gewöhnliche englische mitunter ganz überraschende Mengen von Arsen enthält, welches dem Kieselfluorgas als Fluorarsen folgt, und dann in die Kieselsäure gelangt.**)

*) Sitzungsberichte der k. böhm. Gesellsch. d. Wissensch. Vom Verfasser eingesandt. Eine frühere Abhandlung desselben Verfassers „über die Bedeutung der Kieselflusssäure für die chemische Analyse" findet sich in dieser Zeitschrift 3, 298.

**) Man reinigt, nach dem Vorschlage des Verfassers, die Schwefelsäure durch Erhitzen mit etwa ½ % ihres Gewichtes pulverisirten Salmiaks unter einer gut ziehenden Esse, wobei ausser dem Arsen, das als Chlorarsen entweicht, auch noch die Oxyde des Stickstoffs beseitigt werden.

Man kann übrigens auch die Arsen haltende Kieselflussäure durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff vom Arsen befreien, wobei man oft über die Menge des gefällten Schwefelarsens staunen wird. Bei dieser Behandlung wird auch der nie fehlende Gehalt an schwefliger Säure unter Abscheidung von Schwefel und Bildung einer entsprechenden Menge von Pentathionsäure beseitigt.

Man lässt die mit Schwefelwasserstoffgas behandelte Säure nach dem Filtriren in offenen Gefässen an der Luft stehen, bis der Geruch des Gases verschwunden ist, oder man zersetzt das Schwefelwasserstoffgas durch Chlorwasser, wo ein Gehalt an Chlorverbindungen nicht schadet. Auch durch längeres Kochen in Platingefässen kann man den Schwefelwasserstoff austreiben, wobei auch die Kieselflusssäure concentrirter wird.

Schmelzen tritt nur unbedeutende Steigung ein. Sollte man diese Gefahr befürchten, so würde ein Tröpfchen Quecksilber c im weiten Schenkel derselben gänzlich vorbeugen.

Bei hochschmelzenden oder gefärbten Substanzen hat sich die Methode, nach den Mittheilungen des Verfassers, als sehr zweckmässig erwiesen; in anderen Fällen kann sie als willkommene Controle benutzt werden.

Zur Wägung getrockneter Niederschläge sammt dem Filter. Man bediente sich früher häufig zum Aufsammeln zu trocknender Niederschläge zweier gleich grosser, in einander liegender Filter, nahm nach dem Trocknen das äussere weg und legte es als Gegengewicht des den Niederschlag enthaltenden auf die andere Wagschale. Es liegt in dieser Verfahrungsweise ein Fehler, denn zwei auf diese Art für gleich gerechnete Filter zeigen selbst bei geringem Durchmesser Gewichtsdifferenzen von 20; — 30 oder mehr Millgrammen. J. Lawrence Smith*) empfiehlt deshalb von vornherein die Gewichtsdifferenz der zwei zu verwendenden Filter zu bestimmen und in Anrechnung zu bringen, sonst aber in gleicher Weise zu verfahren. Für manche Zwecke wird Smith's Verfahren ausreichend sein; wo es auf Erlangung genauer Resultate ankommt, wird man jedoch besser bei dem jetzt üblichen Verfahren bleiben — Wägen des getrockneten Filters, Sammeln des Niederschlags darauf und Wägung desselben sammt dem Niederschlag nach dem Trocknen.

Zur Ausführung der Bunsen'schen Flammenreactionen. Statt des von Bunsen**) zu Metallreductionen angewandten Kohlenstäbchens empfiehlt Charles Huson***) die Anwendung von Weinstein. Dieser wird am Oehr eines Platindrahtes in der Bunsen'schen Flamme geglüht und dadurch in Kohle und kohlensaures Kali übergeführt. Dieses Glühprodukt wird nun mit der zu untersuchenden Salzlösung befeuchtet, dann vorsichtig alle Feuchtigkeit ausgetrieben und schliesslich das Ganze in der oberen Reductionsflamme erhitzt, worauf sehr schnell die Reduction erfolgt. Sind die Metalle flüchtig wie Arsen, Antimon, Cadmium, so scheiden sich dieselben an einem darüber gehaltenen und mit Wasser gefüllten Porcellanschälchen als Spiegel ab.

---

*) Chem. News, 31, 55.

**) Diese Zeitschrift 5, 359.

***) Chem. News 27, 250.

Wie empfindlich die Reaction ist, und dass man in vielen Fällen die zu prüfende Lösung durch Eindampfen nicht zu concentriren braucht, dürfte beispielsweise die Angabe erweisen, dass der Verfasser an vielen Proben Prager Brunnenwassers die gleichzeitige Anwesenheit des Natriums und Kaliums an 10 CC. Wassers erweisen konnte, indem dieses mit etwa dem gleichen Volum weingeistiger Kieselflusssäure und ebensoviel Alkohol versetzt, und der Niederschlag nach 4 Stunden mikroskopisch untersucht worden war. Ebenso leicht kann man die Anwesenheit des Natrons in der meisten käuflichen glasigen Phosphorsäure (bis 30%), die Verfälschung des Bittersalzes durch Glaubersalz u. d. gl. mehr nachweisen.

Zur Wiedergewinnung des Silbers aus Rückständen benutzt J. Krüger*) die bekannte Eigenschaft des Phosphors, das Silber aus seinen Salzen zu reduciren. Er schüttelt, um das als Reagens benutzte und in Flüssigkeiten und Niederschlägen der mannigfaltigsten Zusammensetzung enthaltene Silber wieder zu gewinnen, dieselben mit einer ätherischen Phosphorlösung. Der Niederschlag trennt sich sofort dunkelschwarz von der mehr oder weniger gelben Flüssigkeit. Sind in demselben weniger gefärbte Theilchen vorhanden, so ist zu wenig Phosphorlösung genommen worden. Man wiederholt das Verfahren so lange, bis der Niederschlag gleichmässig schwarz ist, sammelt ihn auf einem Filter, wäscht aus und kocht in einer Porcellanschale mit Kalilösung. Man erhält alsdann reines Silberpulver.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Eine neue Reaction auf Kali hat F. Stolba**) aufgefunden. Dieselbe beruht auf dem Verhalten der Kalisalzlösungen von gewissem Kaligehalt gegen die concentrirten Lösungen der Fluorborverbindungen (z. B. des Fluorbornatriums, Fluorborammoniums, Fluorboreisens). Versetzt man

*) Yearbook of Pharmacy durch Arch. Pharm. 8, 364 (1875).

**) Sitzungsber. der k. böhm. Gesellsch. d. Wissensch.; vom Verf. eingesandt.

Es geht daraus hervor, dass das Verweilen in einer trockenen oder feuchten Atmosphäre ohne Einfluss auf das Gewicht eines Platingefässes ist, dass sich aber auf der Oberfläche des Platins stets eine Schicht verdichteter Luft befindet, welche durch Reiben entfernt werden kann.

Für den Chemiker folgt daraus die Regel, dass man Platingefässe nicht gleich nach dem Abreiben wägen darf, sondern erst einige Zeit nachher.

Eine tausendtheilige Thermometerscala bringt J. Williams*) in Vorschlag. Er empfiehlt als Nullpunkt der Scala den Gefrierpunkt des Quecksilbers, gleich — 40° C., und als Endpunkt derselben den Siedepunkt des Quecksilbers, gleich 360° C., zu nehmen und den Zwischenraum in 1000 Theile zu theilen. Der Gefrierpunkt des Wassers liegt dann bei 100° und der Siedepunkt bei 360°; 15 solcher Grade sind gleich 2° C.

Ueber Hirn's Luftthermometer und dessen Anwendung zur Bestimmung der Feuchtigkeit der Dämpfe und der Temperatur der Heizgase hat O. Hallauer**) interessante Mittheilungen veröffentlicht, auf welche wir hier nur aufmerksam machen können.

Gasentwickelungsapparate haben C. J. Woodward***) und Hermann Kämmerer†) construirt. Woodward gibt zwei Apparate an, von denen der eine für Gasentwicklungen in grösserem, der andere für solche in kleinerem Maassstabe bestimmt ist. Ersterer ist eine Modification des in dieser Zeitschrift **8**, 139 beschriebenen und daselbst Taf. III Fig. 1 abgebildeten Seelhorst'schen Apparates; der Hahn F und das Gefäss C (siehe die Fig. a. a. O.) fehlen, das Heben und Senken des Säurestandes wird durch Eintauchen oder Herausziehen eines Klotzes G bewerkstelligt, welcher an einer über zwei Rollen laufenden Schnur befestigt ist, wie dies aus Figur 16 (a. f. Seite) ohne weitere Erklärung ersichtlich ist. Der zweite für Entwickelungen in kleinerem Maassstabe bestimmte beruht auf gleichem Princip wie der in dieser Zeitschrift **11**, 429 beschriebene und abgebildete Wartha'sche Apparat und unterscheidet sich auch in der Form nur unwesentlich von letzterem.

*) Chem. News **31**, 214.

) Bull. de la société industrielle de Mulhouse 1874 p. 417 und Dingler's pol. Journ. **215, 511.

***) Chem. News **28**, 209.

†) Ber. d. deutsch. chem Gesellsch. z. Berlin **7**, 1724.

Die Löslichkeit des salpetersauren Natrons in Wasser hat A. Ditte*) neu bestimmt und auf Grund seiner Bestimmungen folgende Tabelle aufgestellt:**)

100 Theile Wasser lösen:

Temperatur.	NaO, NO_5.	Temperatur.	NaO, NO_5.
bei 0°	66,69 Thl.	bei 18°	83,62 Thl.
« 2°	70,97 «	« 21°	85,73 «
« 4°	71,04 «	« 26°	90,33 «
« 8°	75,65 «	« 29°	92,93 «
« 10°	76,31 «	« 36°	99,39 «
« 13°	79,00 «	« 51°	113,63 «
« 15°	80,60 «	« 68°	125,07 «

Die bei 0° gesättigte Lösung scheidet, nach den Mittheilungen des Verfassers, kein Salz ab, wenn man sie bis auf — 15° abkühlt, selbst wenn man eine geringe Menge krystallisirten Salzes hineinwirft. Bei — 15,7° scheiden sich glimmerartige, dünne Blättchen aus oder auch manchmal grosse, ziemlich spitze Rhomboëder, welche von den Rhomboëdern des salpetersauren Natrons verschieden sind. Nach einiger Zeit wird die ganze Flüssigkeit fest; die Krystalle schmelzen wieder bei — 15,7°. Der Verfasser nimmt an, dass sie ein bestimmtes Hydrat von der Formel $NaO, NO_5 + 14 HO$ bilden; die bei 0° gesättigte Lösung des Natronsalpeters wäre demnach keine einfache Lösung, sondern bestände aus dem geschmolzenen Hydrate $NaO, NO_5 + 14 HO$.

Zur Trennung von Kali und Natron. Sind neben wenig Kali grössere Mengen von Natronsalzen vorhanden, so empfiehlt R. H. Loughridge***) zunächst die Hauptmenge des Natrons wegzuschaffen, ehe man die Trennung in gewöhnlicher Weise mit Platinchlorid ausführt. Sein Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dass saures oxalsaures Kali in Wasser viel leichter löslich ist als das entsprechende Natronsalz.

*) Compt. rend. **80**, 1164.

**) Die von Ditte gefundenen Zahlen weichen ziemlich bedeutend von den Angaben Mulder's über die Löslichkeit des salpetersauren Natrons (Scheikund. Verhandel. Rotterdam 1864, 83 und Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie 6. Aufl. Bd. II. p. 218) ab. So lösen z. B. nach Mulder 100 Thl. Wasser

bei 0° 72,9 Thl. NaO, NO_5
„ 10° 80,8 „ „ „

***) Am. Chemist **3**, 369.

Die gewogenen Chloralkalien werden, da sie sich durch directe Behandlung mit Oxalsäure nur schwer zersetzen lassen, zunächst durch wiederholtes Abdampfen mit einem Ueberschuss von Salpetersäure in Nitrate verwandelt. Man löst nun in wenig Wasser, setzt reine krystallisirte Oxalsäure*) zu, verdampft auf dem Wasserbade (bei 100°) zur Trockne und wiederholt diese Operation noch einmal nach erneutem Zusatz von Oxalsäure. Die Temperatur darf 100° nicht übersteigen, damit nicht eine theilweise Ueberführung der oxalsauren Salze in Carbonate erfolgt; es ist ferner Vorsicht nöthig, damit man nicht durch Verspritzen Verlust erleidet.

Man übergiesst den Salzrückstand mit wenig kaltem Wasser und wascht, am besten unter Zuhülfenahme einer Wasserluftpumpe, rasch etwas nach. Das zum Lösen und Auswaschen anzuwendende Wasserquantum muss nach der Menge des vorhandenen Kalis bemessen werden.

Das Filtrat wird zur Zerstörung der Oxalsäure mit Königswasser behandelt und die dadurch erhaltenen Chlormetalle werden dann in bekannter Weise mit Platinchlorid getrennt.

Es gelang dem Verfasser mittelst des angegebenen Verfahrens bei wiederholten Untersuchungen des Abdampfungsrückstandes von Seewasser 70—75 Procent von dem vorhandenen Natron zu entfernen. Der Rückstand enthielt keine Spur von Kali.

Ueber die Fällung der Thonerde durch Borax. Wenn man eine Alaunlösung mit Boraxlösung versetzt, so entsteht ein Niederschlag, den man bisher als eine basische borsaure Thonerde betrachtete. Namentlich H. Rose**) hat das Verhalten von Boraxlösung zu Alaunlösung studirt und Folgendes gefunden:

«Bei Mischung der kalten Lösungen von Kali-Alaun und überschüssigem einfach-borsaurem Natron entsteht ein sehr voluminöser Niederschlag, welcher, ohne Auswaschen zwischen Fliesspapier gepresst und bei 100° getrocknet, im Wesentlichen $3(Al_2O_3, BO_3 + HO) + (NaO, BO_3 + 2HO)$, gemengt mit etwas schwefelsaurem Kali ist. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser wird dieser Niederschlag zu $(Al_2O_3, BO_3 + 2HO)$

*) Der Verfasser empfiehlt eine Reinigung der Oxalsäure durch Sublimation oder durch Verwandlung in Oxalsäureäthyläther. Bezüglich der Darstellung reiner Oxalsäure vergl. übrigens auch diese Zeitschrift **13**, 49.

) Poggendorff's Ann. **91, 452 u. Jahresber. f. Chem. von Liebig u. Kopp 1854 p. 297.

$+ Al_2O_3, 3HO$ (bei 100⁰ getrocknet). — Bei Mischung kalter Lösungen von Kali-Alaun und überschüssigem zweifach-borsaurem Natron entsteht ein sehr voluminöser Niederschlag, welcher, nicht ausgewaschen und bei 100^0 getrocknet $4(Al_2O_3, 2BO_3 + 3HO) + Al_2O_3, 3HO + (NaO, 2BO_3 + 5HO)$, gemengt mit 1 Atom schwefelsaurem Kali oder Natron ist; durch Auswaschen mit kaltem Wasser wird derselbe (nach dem Trocknen bei 100^0) zu $2(Al_2O_3, BO_3 + 2HO) + Al_2O_3, 3HO$.»

C. Jehn und E. Reichardt*) haben sich neuerdings mit diesem Gegenstande beschäftigt und gefunden, dass die durch Boraxlösung aus einer Alaunlösung gefällte basisch-borsaure Thonerde beim Auswaschen mit Wasser zersetzt wird und ihre Borsäure allmählich abgibt, so dass schliesslich, wenn das Auswaschen lange genug fortgesetzt wird, reines Thonerdehydrat zurückbleibt.

Die Verfasser theilen als analytische Belege mit:

1) 2,022 Grm. Ammoniak-Alaun gaben, mit Boraxlösung gefällt, nach völligem Auswaschen des Niederschlages 0,2300 Grm. Al_2O_3, während die Formel 0,2296 Grm. verlangt.
2) Es wurde eine Alaunlösung bereitet, welche in 100 Theilen 10,78 Theile Al_2O_3 enthielt. 100 Theile derselben, mit Boraxlösung gefällt, ergaben, nach dem Auswaschen bis zur völligen Reinheit des Filtrates, 11,10 Theile Rückstand.

Zu einer Bestimmung der Thonerde lässt sich das erwähnte Verhalten nicht benutzen, da — ganz abgesehen von den Nachtheilen, welche es hat, Borsäure in eine Analyse hineinzubringen — das Auswaschen des Niederschlages bis zur völligen Entfernung der Borsäure keineswegs leicht zu bewerkstelligen ist und sehr lange Zeit erfordert.

Die maassanalytische Bestimmung des Zinkes mit Ferrocyankalium und Uranlösung als Indicator, welche zuerst von Maurizio Galletti angegeben und neuerdings auch von C. Fahlberg empfohlen wurde (vergl. diese Zeitschrift 14, 189), schlägt nun auch F. Maxwell Lyte**) vor. Neues enthält seine Abhandlung nicht.

Ueber die Ausfällung von Kobalt und Nickel durch metallisches Zink. J. L. Davies***) hat Versuche über die Ausfällung einiger Metalle durch Zink gemacht und gefunden, dass aus einer mit Ammoniak über-

*) Arch. Pharm. [3] 5, 125 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 7, 675.
**) Chem. News 31, 222.
***) Journal of the Chem. Society [ser. 2] 13, 311.

sättigten Lösung der Chlorüre oder Sulfate von Kobalt und Nickel die beiden Metalle durch Zink vollständig niedergeschlagen werden.

Das Zink wurde in Form von Feilspänen angewandt; die erhaltenen Niederschläge waren von schönem metallischem Aussehen und zur Wägung geeignet. Beim Waschen der Niederschläge ist Vorsicht anzuwenden, da viel Wasser das Zink aus ammoniakalischen Lösungen ausfällt.

Zur Trennung der Vanadinsäure von den Alkalien und alkalischen Erden. J. A. Norblad*) hat gelegentlich einer grösseren Arbeit über die Amphidsalze des Vanadiums gefunden, dass die Ausfällung als Schwefelvanadin unbedingt die beste Methode für die quantitative Scheidung der Vanadinsäure von den Alkalien ist. Zu der Lösung des Salzes fügt man Schwefelsäure, reducirt die Vanadinsäure durch schweflige Säure und fällt, nach Entfernung des Ueberschusses derselben mit reinem, frisch bereitetem Schwefelammonium das Vanadin als VS_4. Man erwärmt, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wascht ihn, um eine Oxydation desselben zu vermeiden, so rasch als möglich aus und oxydirt ihn dann mit Salpetersäure; beim Eindampfen hinterlässt die Lösung einen Rückstand, welcher nach dem Glühen aus reiner, zum Wägen geeigneter Vanadinsäure besteht. Das die schwefelsauren Alkalien enthaltende Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand gewogen.

Die Analyse der vanadinsauren Salze des Baryts und Strontians führt der Verfasser aus, indem er die Vanadinsäure mit Salzsäure und schwefliger Säure reducirt, dann etwas Schwefelsäure zufügt und 12—18 Stunden bei gelinder Wärme stehen lässt. Die Sulfate werden abfiltrirt und gewogen, das Filtrat wird zur Trockne verdampft, geglüht und die Vanadinsäure gewogen. Bei der Analyse des vanadinsauren Kalkes reducirt man die Vanadinsäure durch schweflige Säure, neutralisirt dann mit Ammon und fällt den Kalk in bekannter Weise mit oxalsaurem Ammon. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Derselbe enthält die niederen Oxydationsstufen des Vanadins, man löst ihn in Schwefelsäure, kocht mit etwas Salpetersäure, **) verdampft zur Trockne und wägt den Rückstand von reiner Vanadinsäure.

---

*) „Ueber die Amphidsalze des Vanadiums" Upsala Univers. Årsskrift.; im Auszuge: Bull. de la Société chim. de Paris **23**, 64, sowie Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **8**, 126.

**) Im Bull. de la Société chim. de Paris a. a. O. steht — jedenfalls fälschlich — acide sulfureux.

Die Schwärzung des Chlorsilbers durch Lichteinwirkung erklärt man gegenwärtig fast allgemein so, dass sich unter Abscheidung von Chlor eine schwarze Verbindung, Silberchlorür ($Ag_2 Cl$), bildet. E. v. Bibra*) ist nun, bei einer grösseren Reihe von Untersuchungen über verschiedene Silberverbindungen, in Bezug auf das durch Belichten geschwärzte Chlorsilber zu dem Schlussresultate gelangt, dass dasselbe nicht als Silberchlorür betrachtet werden darf. Der Verfasser verspricht dieser vorläufigen Mittheilung demnächst eine ausführliche Veröffentlichung seiner Arbeit folgen zu lassen.

Ueber die Einwirkung des Wasserstoffs auf salpetersaures Silberoxyd finden sich in der Literatur widersprechende Angaben. Einige Autoren sagen, Wasserstoffgas erzeuge beim Durchleiten durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen schwachen graugelben Niederschlag, andere, es fälle metallisches Silber, wieder andere, es sei ohne allen Einfluss auf die Silberlösung.

Neuerdings hat W. J. Russell**) eingehende Studien über diesen Gegenstand gemacht und dabei die grösste Sorgfalt auf die Reinigung des Wasserstoffes verwandt. Er gelangte zu folgenden Resultaten: 1) Reiner Wasserstoff verursacht beim Durchleiten durch Silberlösungen einen Niederschlag von metallischem Silber, welcher bei concentrirten Lösungen stärker ist, als bei verdünnten; 2) die Entstehung dieses Niederschlages wird durch Erhöhung der Temperatur erleichtert; 3) die Salpetersäure des Nitrats wird theilweise in Freiheit gesetzt unter Bildung von salpetrigsaurem Silberoxyd.

Auch Beketoff***) ist zu ähnlichen Resultaten gelangt.

H. Pellet†) hat nun ebenfalls sorgfältige Versuche über diesen Gegenstand angestellt. Bei der Prüfung des Verhaltens von bestens gereinigtem Wasserstoff gegen neutrale Silbernitratlösung (30 Grm. im Liter) fand er, dass das Gas in der Kälte während langer Zeit keine Wirkung ausübt. Bei 80° entsteht in den ersten Momenten des Versuchs ein schwacher gelblichgrauer Niederschlag. Derselbe nimmt mit der Concentration der Lösung zu. Man kann diese Thatsache, welche einen der Russell'schen Sätze zu bestätigen scheint, erklären, wenn

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **8**, 741.

) Journ. of the chem. Society [2 ser.] **12, 3.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **8**, 165.

†) Compt. rend. **78**, 1132.

man annimmt, dass das neutrale Silbernitrat etwas Silberoxyd enthält welches durch den Wasserstoff reducirt wird; denn nach Beseitigung des Niederschlages entsteht durch ferneres Einleiten des Gases keine Trübung mehr. Der Verfasser studirte auch das Verhalten des Wasserstoffes gegen alkalisches Silbernitrat. Das geschmolzene Salz reagirt nämlich stets mehr oder weniger deutlich alkalisch, was von der Gegenwart einer Spur freien Silberoxydes herrührt. Letzteres wird in der Wärme wie in der Kälte durch reinen Wasserstoff reducirt. Die Reduction findet dagegen (im Widerspruche mit den Angaben Russell's) nicht statt wenn man die Silberlösung vorher durch einige Tropfen Salpetersäure sauer macht. Die von Russell behauptete Bildung eines salpetrigsauren Salzes fand Pellet nicht bestätigt.

Pellet fasst die Ergebnisse seiner Untersuchung in folgende Sätze zusammen:

1) Neutrale oder sehr schwach saure Silbernitratlösung wird in der Kälte durch Wasserstoff nicht reducirt.
2) Alkalisches Nitrat erleidet, wegen seiner Alkalinität, in der Kälte eine anfangende Reduction und höhere Temperatur beschleunigt diesen Vorgang.
3) Wasserstoff wirkt weder in der Wärme noch in der Kälte auf saure Silberlösung.
4) Salpetrigsaures Silberoxyd kann, namentlich in der Wärme, bei Anwesenheit von Salpetersäure nicht bestehen.

Ueber die Fällung des Silbers durch Uranoxydul hat Isambert*) Untersuchungen ausgeführt. Er hat gefunden, dass die bekannte Reduction des salpetersauren Silberoxydes durch Uranoxydul — welche Ebelmen zu der Zeit entdeckte, als man den durch Péligot's Untersuchungen als Uranoxydul erkannten Körper noch für metallisches Uran hielt — in zwei Phasen verläuft. Es fällt zunächst Silberoxyd nieder und die Flüssigkeit färbt sich grün, später wird das Silberoxyd zu metallischem Silber reducirt, während gleichzeitig die Farbe der Lösung in eine rein gelbe (die Farbe der Uranoxydsalze) übergeht. Die Reaction, welche man bisher durch die Gleichung:

$$AgO, NO_5 + 2\,UO = Ag + U_2\,O_3, NO_5$$

ausdrückte, lässt sich daher richtiger veranschaulichen durch die folgenden beiden Gleichungen:

*) Compt. rend. **80**, 1087.

1) $2\,UO + 2\,(AgO, NO_5) = 2\,(UO, NO_5) + 2\,AgO$

2) $2\,(UO, NO_5) + 2\,AgO = U_2\,O_3, NO_5 + AgO, NO_5 + Ag.$

Aehnlich wie das wasserfreie Uranoxydul verhalten sich Molybdänoxydul, Uranoxyduloxyd $U_3\,O_4$ (bei letzterem ist die Einwirkung jedoch viel langsamer) und Eisenoxydulhydrat. Wasserfreies Eisenoxydul jedoch bewirkt selbst bei Siedehitze die Reduction nicht.

Ueber die Bestimmung des Bleies als Superoxyd. In der Mittheilung der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-Direction in Eisleben über die Bestimmung des Kupfergehalts aus Schiefern nach prämiirten Methoden (diese Zeitschrift **8**, 1) ist auf p. 24 das Verhalten einer Anzahl von Metallsalzlösungen gegen den elektrischen Strom erwähnt und bezüglich des Bleies gesagt, dass dasselbe aus sauren Lösungen als Superoxyd am positiven Pol vollständig ausgefällt wird. Diese Notiz wird in einer späteren Mittheilung der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-Direction (diese Zeitschrift **11**, 1) ergänzt. Es heisst dort auf p. 9:

«Alles in der Solution enthaltene Blei scheidet sich meist als Superoxyd am positiven Pole, der Spirale, ab und ist dasselbe dem Gewichte nach zu bestimmen, wenn die Menge nicht gross ist. Bei grösseren Partieen haftet es nur theilweise am Platindraht, ein Theil sondert sich in Gestalt von losen, dünnen Blättchen ab. Man trachtet dahin, über die Bedingungen dieser Erscheinung Klarheit und zugleich eine quantitative Bleiprobe zu erlangen.»

Auch W. Hampe bestätigt diese Angaben im Wesentlichen.*)

Um festzustellen ob das Verfahren zur Bestimmung grösserer Mengen von Blei anwendbar sei hat W. C. May**) Versuche angestellt.

Es wurde dazu Messing von genau bekanntem Kupfer- und Bleigehalt verwandt. Um den Bleigehalt zu erhöhen gab man mehr oder minder grosse Zusätze von reinem Blei. Die Substanz wurde in Salpetersäure aufgelöst und dann mit Wasser verdünnt, so dass auf ein Grm. Kupfer etwa 80—100 CC. Wasser und 3 CC. starker Salpetersäure, ausser der mit den Basen zu Salzen vereinigten Säure, vorhanden waren. Die Metalle wurden mittelst des galvanischen Stromes abgeschieden, das Kupfer am negativen und das Blei am positiven Pol; der erstere wurde aus einem $2^1/_2$ Zoll langen und 2 Zoll breiten Stück Platinblech hergestellt, der letztere aus einem schmalen, etwa $^1/_8$ Zoll breiten, Streifen Platin-

*) Diese Zeitschrift **13**, 183.

) Am. Journ. of science and arts [3 ser.] **6, 255.

Bekanntlich werden Glasgefässe, in denen die Kieselflusssäure aufbewahrt wird, mit der Zeit stark angegriffen, sie werden im Inneren matt und geätzt, wobei auf Kosten der Glassubstanz Kieselfluormetalle gebildet werden, von denen ein Theil in Lösung bleibt. Ausserdem scheidet selbst eine vollkommen klar filtrirte Säure mit der Zeit Kieselerde ab. Eine der Art verunreinigte Säure kann ohneweiters zu manchen Zwecken nicht verwendet werden, weshalb manche Chemiker zur Hintanhaltung solcher Verunreinigungen die Säure in Gefässen von Kautschuk oder Guttapercha aufzubewahren pflegen.

Man kann jedoch namentlich für analytische Zwecke die Kieselflusssäure auch in Glas aufbewahren, ohne dass dieses im Mindesten angegriffen wird, wenn man der (zweckmässig hochgrädigen) Säure das halbe Volum starken Weingeistes zusetzt, 24 Stunden stehen lässt und dann filtrirt. Es scheidet sich nämlich binnen dieser Zeit Kieselsäure aus, welche sonst unter Umständen Anlass zu Täuschungen geben könnte.*)

Die so vorbereitete Säure eignet sich nicht nur zu quantitativen Bestimmungen, sondern auch als Reagens auf Alkalimetalle ganz besonders. Denn obgleich sowohl die Salze des Kaliums (Rubidiums, Caesiums) als auch jene des Natriums unter entsprechenden Bedingungen durch Kieselflusssäure gefällt werden, so bietet das Mikroskop, welches man jetzt in keinem Laboratorium entbehren kann, eventuell auch das Spectroskop ein Mittel dar, die Natur der Fällung zu bestimmen. So kann man insbesondere durch mikroskopische Beobachtung des Niederschlages an den stets in hexagonalen Formen auftretenden Krystallen des Kieselfluornatriums die Anwesenheit des Natriums, an dem scheinbar amorphen Niederschlage des Kieselfluorkaliums das Kalium in der geprüften Lösung nachweisen, und wo ein Zweifel wegen der Anwesenheit der seltenen Metalle Rubidium, Caesium besteht, zum Spectralapparat seine Zuflucht nehmen.

---

*) Dieses Gemisch von Weingeist und Kieselflusssäure greift das Glas gar nicht an, wie der Verfasser sich zu wiederholten Malen an Glasgefässen überzeugt hat, in denen die Mischung über ein Jahr aufbewahrt worden war. Diese wurden nämlich nach dem Entleeren, Ausspülen und Trocknen vollkommen glänzend und nicht im Geringsten angegriffen befunden. Auch die Kieselflusssäure blieb vollkommen klar, und erlitt auch mit noch mehr Weingeist versetzt keine Veränderung. Offenbar ist es die Unlöslichkeit der Kieselfluorverbindungen der Alkalimetalle in Weingeist, welche das Glas vor der Einwirkung der Säure schützt.

Wie empfindlich die Reaction ist, und dass man in vielen Fällen die zu prüfende Lösung durch Eindampfen nicht zu concentriren braucht, dürfte beispielsweise die Angabe erweisen, dass der Verfasser an vielen Proben Prager Brunnenwassers die gleichzeitige Anwesenheit des Natriums und Kaliums an 10 CC. Wassers erweisen konnte, indem dieses mit etwa dem gleichen Volum weingeistiger Kieselflusssäure und ebensoviel Alkohol versetzt, und der Niederschlag nach 4 Stunden mikroskopisch untersucht worden war. Ebenso leicht kann man die Anwesenheit des Natrons in der meisten käuflichen glasigen Phosphorsäure (bis 30 %), die Verfälschung des Bittersalzes durch Glaubersalz u. d. gl. mehr nachweisen.

Zur Wiedergewinnung des Silbers aus Rückständen benutzt J. Krüger*) die bekannte Eigenschaft des Phosphors, das Silber aus seinen Salzen zu reduciren. Er schüttelt, um das als Reagens benutzte und in Flüssigkeiten und Niederschlägen der mannigfaltigsten Zusammensetzung enthaltene Silber wieder zu gewinnen, dieselben mit einer ätherischen Phosphorlösung. Der Niederschlag trennt sich sofort dunkelschwarz von der mehr oder weniger gelben Flüssigkeit. Sind in demselben weniger gefärbte Theilchen vorhanden, so ist zu wenig Phosphorlösung genommen worden. Man wiederholt das Verfahren so lange, bis der Niederschlag gleichmässig schwarz ist, sammelt ihn auf einem Filter, wäscht aus und kocht in einer Porcellanschale mit Kalilösung. Man erhält alsdann reines Silberpulver.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Eine neue Reaction auf Kali hat F. Stolba**) aufgefunden. Dieselbe beruht auf dem Verhalten der Kalisalzlösungen von gewissem Kaligehalt gegen die concentrirten Lösungen der Fluorborverbindungen (z. B. des Fluorbornatriums, Fluorborammoniums, Fluorboreisens). Versetzt man

*) Yearbook of Pharmacy durch Arch. Pharm. 8, 364 (1875).

**) Sitzungsber. der k. böhm. Gesellsch. d. Wissensch.; vom Verf. eingesandt.

nämlich eine Kalisalzlösung mit der concentrirten Lösung einer der genannten Fluorborverbindungen, so scheidet sich ein Niederschlag von Fluorbor-Kalium ab, der deutlich krystallinisch ist, sich aus der Flüssigkeit sehr gut absetzt und weiter folgendes Verhalten zeigt, nachdem er durch schwachen Weingeist von der anhängenden Flüssigkeit befreit und getrocknet worden ist. Er erfordert bei 100⁰ C. nahezu 16 Theile Wassers zu seiner Auflösung, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen 223 Theile, ist demnach eines der schwerlöslichsten Kalisalze, wie sich daraus ergibt, dass bei gewöhnlicher Temperatur zu ihrer Auflösung erfordern

Kaliumplatinchlorid	100	Theile Wassers
Weinstein	240	« «
Kieselfluorkalium	833	« «

In Weingeist, ebenso in vielen Salzlösungen ist er noch schwieriger löslich als in Wasser. Der ungefärbten Flamme einer Bunsen'schen Lampe ausgesetzt gibt derselbe eine sehr charakteristische Flammenfärbung, nämlich ein prachtvolles Grün, dann Zwischenfarben bis zu dem schönen Violett der Kalisalze. Die Krystalle zeigen unter dem Mikroskop charakteristische, scheinbar orthorombische Formen. Die Lösungen der Fluorborverbindungen, die als Reagens dienen sollen, dürfen keine Kieselfluorverbindung enthalten, da sie alsdann neben Kieselfluorkalium auch bei Anwesenheit von Natrium das schwerlösliche Kieselfluornatrium abscheiden würden. Man erkennt einen derartigen Gehalt an dem Verhalten gegen Barytsalzlösungen, in welchen die Fluorborverbindungen keine Aenderung bewirken. Soll eine Lösung mit dem betreffenden Reagens auf einen Kali-Gehalt geprüft werden, so ist hauptsächlich darauf Rücksicht zu nehmen, dass dieselbe möglichst concentrirt sei; die Anwesenheit freier Säuren oder Alkalien schadet nur bei grösserem Gehalte an denselben.

Ueber die Dissociation des Kaliumsulfocarbonates bei Gegenwart von Ammoniaksalzen hat Rommier*) Untersuchungen angestellt und gefunden, dass wenn man eine Lösung von Kaliumsulfocarbonat mit Chlorammonium mischt, es sich zum Theil unter Bildung von Schwefelkohlenstoff zersetzt. Die Menge des letzteren beträgt circa 20 Procent der theoretischen.

---

*) Compt. rend. **80**, 1386.

Die Löslichkeit des salpetersauren Natrons in Wasser hat A. Ditte*) neu bestimmt und auf Grund seiner Bestimmungen folgende Tabelle aufgestellt: **)

100 Theile Wasser lösen:

Temperatur.	NaO, NO_5.	Temperatur.	NaO, NO_5.
bei 0°	66,69 Thl.	bei 18°	83,62 Thl.
« 2°	70,97 «	« 21°	85,73 «
« 4°	71,04 «	« 26°	90,33 «
« 8°	75,65 «	« 29°	92,93 «
« 10°	76,31 «	« 36°	99,39 «
« 13°	79,00 «	« 51°	113,63 «
« 15°	80,60 «	« 68°	125,07 «

Die bei 0° gesättigte Lösung scheidet, nach den Mittheilungen des Verfassers, kein Salz ab, wenn man sie bis auf — 15° abkühlt, selbst wenn man eine geringe Menge krystallisirten Salzes hineinwirft. Bei — 15,7° scheiden sich glimmerartige, dünne Blättchen aus oder auch manchmal grosse, ziemlich spitze Rhomboëder, welche von den Rhomboëdern des salpetersauren Natrons verschieden sind. Nach einiger Zeit wird die ganze Flüssigkeit fest; die Krystalle schmelzen wieder bei — 15,7°. Der Verfasser nimmt an, dass sie ein bestimmtes Hydrat von der Formel NaO, $NO_5 + 14$ HO bilden; die bei 0° gesättigte Lösung des Natronsalpeters wäre demnach keine einfache Lösung, sondern bestände aus dem geschmolzenen Hydrate NaO, $NO_5 + 14$ HO.

Zur Trennung von Kali und Natron. Sind neben wenig Kali grössere Mengen von Natronsalzen vorhanden, so empfiehlt R. H. Loughridge***) zunächst die Hauptmenge des Natrons wegzuschaffen, ehe man die Trennung in gewöhnlicher Weise mit Platinchlorid ausführt. Sein Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dass saures oxalsaures Kali in Wasser viel leichter löslich ist als das entsprechende Natronsalz.

*) Compt. rend. **80**, 1164.

**) Die von Ditte gefundenen Zahlen weichen ziemlich bedeutend von den Angaben Mulder's über die Löslichkeit des salpetersauren Natrons (Scheikund. Verhandel. Rotterdam 1864, 83 und Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie 6. Aufl. Bd. II. p. 218) ab. So lösen z. B. nach Mulder 100 Thl. Wasser

bei 0° 72,9 Thl. NaO, NO_5
„ 10° 80,8 „ „ „

***) Am. Chemist **3**, 369.

Die gewogenen Chloralkalien werden, da sie sich durch directe Behandlung mit Oxalsäure nur schwer zersetzen lassen, zunächst durch wiederholtes Abdampfen mit einem Ueberschuss von Salpetersäure in Nitrate verwandelt. Man löst nun in wenig Wasser, setzt reine krystallisirte Oxalsäure*) zu, verdampft auf dem Wasserbade (bei 100⁰) zur Trockne und wiederholt diese Operation noch einmal nach erneutem Zusatz von Oxalsäure. Die Temperatur darf 100⁰ nicht übersteigen, damit nicht eine theilweise Ueberführung der oxalsauren Salze in Carbonate erfolgt; es ist ferner Vorsicht nöthig, damit man nicht durch Verspritzen Verlust erleidet.

Man übergiesst den Salzrückstand mit wenig kaltem Wasser und wascht, am besten unter Zuhülfenahme einer Wasserluftpumpe, rasch etwas nach. Das zum Lösen und Auswaschen anzuwendende Wasserquantum muss nach der Menge des vorhandenen Kalis bemessen werden.

Das Filtrat wird zur Zerstörung der Oxalsäure mit Königswasser behandelt und die dadurch erhaltenen Chlormetalle werden dann in bekannter Weise mit Platinchlorid getrennt.

Es gelang dem Verfasser mittelst des angegebenen Verfahrens bei wiederholten Untersuchungen des Abdampfungsrückstandes von Seewasser 70—75 Procent von dem vorhandenen Natron zu entfernen. Der Rückstand enthielt keine Spur von Kali.

Ueber die Fällung der Thonerde durch Borax. Wenn man eine Alaunlösung mit Boraxlösung versetzt, so entsteht ein Niederschlag, den man bisher als eine basische borsaure Thonerde betrachtete. Namentlich H. Rose**) hat das Verhalten von Boraxlösung zu Alaunlösung studirt und Folgendes gefunden:

«Bei Mischung der kalten Lösungen von Kali-Alaun und überschüssigem einfach-borsaurem Natron entsteht ein sehr voluminöser Niederschlag, welcher, ohne Auswaschen zwischen Fliesspapier gepresst und bei 100⁰ getrocknet, im Wesentlichen $3(Al_2O_3, BO_3 + HO) + (NaO, BO_3 + 2HO)$, gemengt mit etwas schwefelsaurem Kali ist. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser wird dieser Niederschlag zu $(Al_2O_3, BO_3 + 2HO)$

*) Der Verfasser empfiehlt eine Reinigung der Oxalsäure durch Sublimation oder durch Verwandlung in Oxalsäureäthyläther. Bezüglich der Darstellung reiner Oxalsäure vergl. übrigens auch diese Zeitschrift **13**, 49.

) Poggendorff's Ann. **91, 452 u. Jahresber. f. Chem. von Liebig u. Kopp 1854 p. 297.

+ Al_2O_3, 3 HO (bei 100° getrocknet). — Bei Mischung kalter Lösungen von Kali-Alaun und überschüssigem zweifach-borsaurem Natron entsteht ein sehr voluminöser Niederschlag, welcher, nicht ausgewaschen und bei 100° getrocknet 4 (Al_2O_3, 2 BO_3 + 3 HO) + Al_2O_3, 3HO + (NaO, 2 BO_3 + 5 HO), gemengt mit 1 Atom schwefelsaurem Kali oder Natron ist; durch Auswaschen mit kaltem Wasser wird derselbe (nach dem Trocknen bei 100°) zu 2 (Al_2O_3, BO_3 + 2 HO) + Al_2O_3, 3 HO.»

C. Jehn und E. Reichardt*) haben sich neuerdings mit diesem Gegenstande beschäftigt und gefunden, dass die durch Boraxlösung aus einer Alaunlösung gefällte basisch-borsaure Thonerde beim Auswaschen mit Wasser zersetzt wird und ihre Borsäure allmählich abgibt, so dass schliesslich, wenn das Auswaschen lange genug fortgesetzt wird, reines Thonerdehydrat zurückbleibt.

Die Verfasser theilen als analytische Belege mit:

1) 2,022 Grm. Ammoniak-Alaun gaben, mit Boraxlösung gefällt, nach völligem Auswaschen des Niederschlages 0,2300 Grm. Al_2O_3, während die Formel 0,2296 Grm. verlangt.
2) Es wurde eine Alaunlösung bereitet, welche in 100 Theilen 10,78 Theile Al_2O_3 enthielt. 100 Theile derselben, mit Boraxlösung gefällt, ergaben, nach dem Auswaschen bis zur völligen Reinheit des Filtrates, 11,10 Theile Rückstand.

Zu einer Bestimmung der Thonerde lässt sich das erwähnte Verhalten nicht benutzen, da — ganz abgesehen von den Nachtheilen, welche es hat, Borsäure in eine Analyse hineinzubringen — das Auswaschen des Niederschlages bis zur völligen Entfernung der Borsäure keineswegs leicht zu bewerkstelligen ist und sehr lange Zeit erfordert.

Die maassanalytische Bestimmung des Zinkes mit Ferrocyankalium und Uranlösung als Indicator, welche zuerst von Maurizio Galletti angegeben und neuerdings auch von C. Fahlberg empfohlen wurde (vergl. diese Zeitschrift **14**, 189), schlägt nun auch F. Maxwell Lyte**) vor. Neues enthält seine Abhandlung nicht.

Ueber die Ausfällung von Kobalt und Nickel durch metallisches Zink. J. L. Davies***) hat Versuche über die Ausfällung einiger Metalle durch Zink gemacht und gefunden, dass aus einer mit Ammoniak über-

*) Arch. Pharm. [3] **5**, 125 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **7**, 675.
) Chem. News **31, 222.
***) Journal of the Chem. Society [ser. 2] **13**, 311.

sättigten Lösung der Chlorüre oder Sulfate von Kobalt und Nickel die beiden Metalle durch Zink vollständig niedergeschlagen werden.

Das Zink wurde in Form von Feilspänen angewandt; die erhaltenen Niederschläge waren von schönem metallischem Aussehen und zur Wägung geeignet. Beim Waschen der Niederschläge ist Vorsicht anzuwenden, da viel Wasser das Zink aus ammoniakalischen Lösungen ausfällt.

Zur Trennung der Vanadinsäure von den Alkalien und alkalischen Erden. J. A. Norblad*) hat gelegentlich einer grösseren Arbeit über die Amphidsalze des Vanadiums gefunden, dass die Ausfällung als Schwefelvanadin unbedingt die beste Methode für die quantitative Scheidung der Vanadinsäure von den Alkalien ist. Zu der Lösung des Salzes fügt man Schwefelsäure, reducirt die Vanadinsäure durch schweflige Säure und fällt, nach Entfernung des Ueberschusses derselben mit reinem, frisch bereitetem Schwefelammonium das Vanadin als VS_4. Man erwärmt, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wascht ihn, um eine Oxydation desselben zu vermeiden, so rasch als möglich aus und oxydirt ihn dann mit Salpetersäure; beim Eindampfen hinterlässt die Lösung einen Rückstand, welcher nach dem Glühen aus reiner, zum Wägen geeigneter Vanadinsäure besteht. Das die schwefelsauren Alkalien enthaltende Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand gewogen.

Die Analyse der vanadinsauren Salze des Baryts und Strontians führt der Verfasser aus, indem er die Vanadinsäure mit Salzsäure und schwefliger Säure reducirt, dann etwas Schwefelsäure zufügt und 12—18 Stunden bei gelinder Wärme stehen lässt. Die Sulfate werden abfiltrirt und gewogen, das Filtrat wird zur Trockne verdampft, geglüht und die Vanadinsäure gewogen. Bei der Analyse des vanadinsauren Kalkes reducirt man die Vanadinsäure durch schweflige Säure, neutralisirt dann mit Ammon und fällt den Kalk in bekannter Weise mit oxalsaurem Ammon. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Derselbe enthält die niederen Oxydationsstufen des Vanadins, man löst ihn in Schwefelsäure, kocht mit etwas Salpetersäure,**) verdampft zur Trockne und wägt den Rückstand von reiner Vanadinsäure.

---

*) „Ueber die Amphidsalze des Vanadiums" Upsala Univers. Årsskrift.; im Auszuge: Bull. de la Société chim. de Paris **23**, 64, sowie Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **8**, 126.

**) Im Bull. de la Société chim. de Paris a. a. O. steht — jedenfalls fälschlich — acide sulfureux.

Die Schwärzung des Chlorsilbers durch Lichteinwirkung erklärt man gegenwärtig fast allgemein so, dass sich unter Abscheidung von Chlor eine schwarze Verbindung, Silberchlorür ($Ag_2\,Cl$), bildet. E. v. Bibra*) ist nun, bei einer grösseren Reihe von Untersuchungen über verschiedene Silberverbindungen, in Bezug auf das durch Belichten geschwärzte Chlorsilber zu dem Schlussresultate gelangt, dass dasselbe nicht als Silberchlorür betrachtet werden darf. Der Verfasser verspricht dieser vorläufigen Mittheilung demnächst eine ausführliche Veröffentlichung seiner Arbeit folgen zu lassen.

Ueber die Einwirkung des Wasserstoffs auf salpetersaures Silberoxyd finden sich in der Literatur widersprechende Angaben. Einige Autoren sagen, Wasserstoffgas erzeuge beim Durchleiten durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen schwachen graugelben Niederschlag, andere, es fälle metallisches Silber, wieder andere, es sei ohne allen Einfluss auf die Silberlösung.

Neuerdings hat W. J. Russell**) eingehende Studien über diesen Gegenstand gemacht und dabei die grösste Sorgfalt auf die Reinigung des Wasserstoffes verwandt. Er gelangte zu folgenden Resultaten: 1) Reiner Wasserstoff verursacht beim Durchleiten durch Silberlösungen einen Niederschlag von metallischem Silber, welcher bei concentrirten Lösungen stärker ist, als bei verdünnten; 2) die Entstehung dieses Niederschlages wird durch Erhöhung der Temperatur erleichtert; 3) die Salpetersäure des Nitrats wird theilweise in Freiheit gesetzt unter Bildung von salpetrigsaurem Silberoxyd.

Auch Beketoff***) ist zu ähnlichen Resultaten gelangt.

H. Pellet†) hat nun ebenfalls sorgfältige Versuche über diesen Gegenstand angestellt. Bei der Prüfung des Verhaltens von bestens gereinigtem Wasserstoff gegen neutrale Silbernitratlösung (30 Grm. im Liter) fand er, dass das Gas in der Kälte während langer Zeit keine Wirkung ausübt. Bei 80^0 entsteht in den ersten Momenten des Versuchs ein schwacher gelblichgrauer Niederschlag. Derselbe nimmt mit der Concentration der Lösung zu. Man kann diese Thatsache, welche einen der Russell'schen Sätze zu bestätigen scheint, erklären, wenn

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 8, 741.
**) Journ. of the chem. Society [2 ser.] 12, 3.
***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 8, 165.
†) Compt. rend. 78, 1132.

man annimmt, dass das neutrale Silbernitrat etwas Silberoxyd enthält, welches durch den Wasserstoff reducirt wird; denn nach Beseitigung des Niederschlages entsteht durch ferneres Einleiten des Gases keine Trübung mehr. Der Verfasser studirte auch das Verhalten des Wasserstoffes gegen alkalisches Silbernitrat. Das geschmolzene Salz reagirt nämlich stets mehr oder weniger deutlich alkalisch, was von der Gegenwart einer Spur freien Silberoxydes herrührt. Letzteres wird in der Wärme wie in der Kälte durch reinen Wasserstoff reducirt. Die Reduction findet dagegen (im Widerspruche mit den Angaben Russell's) nicht statt, wenn man die Silberlösung vorher durch einige Tropfen Salpetersäure sauer macht. Die von Russell behauptete Bildung eines salpetrigsauren Salzes fand Pellet nicht bestätigt.

Pellet fasst die Ergebnisse seiner Untersuchung in folgende Sätze zusammen:

1) Neutrale oder sehr schwach saure Silbernitratlösung wird in der Kälte durch Wasserstoff nicht reducirt.
2) Alkalisches Nitrat erleidet, wegen seiner Alkalinität, in der Kälte eine anfangende Reduction und höhere Temperatur beschleunigt diesen Vorgang.
3) Wasserstoff wirkt weder in der Wärme noch in der Kälte auf saure Silberlösung.
4) Salpetrigsaures Silberoxyd kann, namentlich in der Wärme, bei Anwesenheit von Salpetersäure nicht bestehen.

Ueber die Fällung des Silbers durch Uranoxydul hat Isambert*) Untersuchungen ausgeführt. Er hat gefunden, dass die bekannte Reduction des salpetersauren Silberoxydes durch Uranoxydul — welche Ebelmen zu der Zeit entdeckte, als man den durch Péligot's Untersuchungen als Uranoxydul erkannten Körper noch für metallisches Uran hielt — in zwei Phasen verläuft. Es fällt zunächst Silberoxyd nieder und die Flüssigkeit färbt sich grün, später wird das Silberoxyd zu metallischem Silber reducirt, während gleichzeitig die Farbe der Lösung in eine rein gelbe (die Farbe der Uranoxydsalze) übergeht. Die Reaction, welche man bisher durch die Gleichung:

$$AgO, NO_5 + 2\,UO = Ag + U_2\,O_3, NO_5$$

ausdrückte, lässt sich daher richtiger veranschaulichen durch die folgenden beiden Gleichungen:

*) Compt. rend. **80**, 1087.

1) $2\,UO + 2\,(AgO, NO_5) = 2\,(UO, NO_5) + 2\,AgO$

2) $2\,(UO, NO_5) + 2\,AgO = U_2\,O_3, NO_5 + AgO, NO_5 + Ag$.

Aehnlich wie das wasserfreie Uranoxydul verhalten sich Molybdänoxydul, Uranoxyduloxyd $U_3\,O_4$ (bei letzterem ist die Einwirkung jedoch viel langsamer) und Eisenoxydulhydrat. Wasserfreies Eisenoxydul jedoch bewirkt selbst bei Siedehitze die Reduction nicht.

Ueber die Bestimmung des Bleies als Superoxyd. In der Mittheilung der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-Direction in Eisleben über die Bestimmung des Kupfergehalts aus Schiefern nach prämiirten Methoden (diese Zeitschrift **8**, 1) ist auf p. 24 das Verhalten einer Anzahl von Metallsalzlösungen gegen den elektrischen Strom erwähnt und bezüglich des Bleies gesagt, dass dasselbe aus sauren Lösungen als Superoxyd am positiven Pol vollständig ausgefällt wird. Diese Notiz wird in einer späteren Mittheilung der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-Direction (diese Zeitschrift **11**, 1) ergänzt. Es heisst dort auf p. 9:

«Alles in der Solution enthaltene Blei scheidet sich meist als Superoxyd am positiven Pole, der Spirale, ab und ist dasselbe dem Gewichte nach zu bestimmen, wenn die Menge nicht gross ist. Bei grösseren Partieen haftet es nur theilweise am Platindraht, ein Theil sondert sich in Gestalt von losen, dünnen Blättchen ab. Man trachtet dahin, über die Bedingungen dieser Erscheinung Klarheit und zugleich eine quantitative Bleiprobe zu erlangen.»

Auch W. Hampe bestätigt diese Angaben im Wesentlichen.*)

Um festzustellen ob das Verfahren zur Bestimmung grösserer Mengen von Blei anwendbar sei hat W. C. May**) Versuche angestellt.

Es wurde dazu Messing von genau bekanntem Kupfer- und Bleigehalt verwandt. Um den Bleigehalt zu erhöhen gab man mehr oder minder grosse Zusätze von reinem Blei. Die Substanz wurde in Salpetersäure aufgelöst und dann mit Wasser verdünnt, so dass auf ein Grm. Kupfer etwa 80—100 CC. Wasser und 3 CC. starker Salpetersäure, ausser der mit den Basen zu Salzen vereinigten Säure, vorhanden waren. Die Metalle wurden mittelst des galvanischen Stromes abgeschieden, das Kupfer am negativen und das Blei am positiven Pol; der erstere wurde aus einem $2^1/_2$ Zoll langen und 2 Zoll breiten Stück Platinblech hergestellt, der letztere aus einem schmalen, etwa $^1/_8$ Zoll breiten, Streifen Platin-

*) Diese Zeitschrift **13**, 183.

) Am. Journ. of science and arts [3 ser.] **6, 255.

blech, der so lang war, dass er bis auf den Boden des Becherglases reichte. Nach beendigter Ausfällung wurde das Kupfer sorgfältig gewaschen und in gewöhnlicher Weise gewogen. Der Niederschlag von Bleihyperoxyd war in Salpetersäure von der angewandten Stärke, wie sich der Verfasser überzeugte, völlig unlöslich und es schien deshalb überflüssig nach der Entfernung des Kupfers das Durchleiten des Stromes noch fortzusetzen. Will man jede mögliche Fehlerquelle ausschliessen, so kann man übrigens den Strom auch nach der Entfernung des Kupfers noch einige Zeit durch die Flüssigkeit gehen lassen.

Nachdem das Kupfer getrocknet und gewogen war, wurde das Bleihyperoxyd mittelst eines mit einem Stückchen Kautschukschlauch versehenen Glasstabes vorsichtig von der positiven Elektrode abgerieben und in ein kleines, Wasser enthaltendes Becherglas gebracht. Der Niederschlag wurde dann auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, hierauf in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht und getrennt vom Filter vorsichtig erhitzt. Das Bleihyperoxyd wurde dadurch in Bleioxyd übergeführt und als solches gewogen. Es gelang dem Verfasser gewöhnlich das Bleihyperoxyd vollständig von dem Platinblech zu entfernen; sollte dies jedoch nicht ganz gelingen, so kann man ohne Schwierigkeit die noch anhaftenden Spuren durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Platinblech in Bleioxyd überführen.

Die erhaltenen Resultate sind:

1. Angewandt Kupfer 2,3723 Grm. Blei 1,7804 Grm. zus. 4,1527 Grm.
   Gefunden « 2,3790 « « 1,7791 «

   oder in Procenten:

   Gefunden Kupfer 57,28 Blei 42,84.
   Berechnet « 57,13 « 42,87.

2. Angewandt Kupfer 0,3988 Grm. Blei 0,3857 Grm. zus. 0,7845 Grm.
   Gefunden « 0,4001 « « —

   oder in Procenten:

   Gefunden Kupfer 51,00 Blei —
   Berechnet « 50,84 « 49,16.

3. Angewandt Kupfer 0,4740 Grm. Blei 0,0907 Grm. zus. 0,5647 Grm.
   Gefunden « 0,4737 « « 0,0895 «

   oder in Procenten:

   Gefunden Kupfer 83,88 Blei 15,84.
   Berechnet « 83,94 « 16,06.

4. Angewandt Kupfer 0,5461 Grm. Blei 0,0246 Grm. zus. 0,5707 Grm.
Gefunden « 0,5458 « « 0,0240 «

oder in Procenten:

Gefunden Kupfer 95,63 Blei 4,20.
Berechnet « 95,69 « 4,31.

5. Angewandt Kupfer 0,2201 Grm. Blei 0,0260 Grm. zus. 0,2461 Grm.
Gefunden « 0,2205 « « 0,0248 «

oder in Procenten:

Gefunden Kupfer 89,59 Blei 10,07.
Berechnet « 89,44 « 10,56.

6. Angewandt Kupfer 0,4666 Grm. Blei 0,4109 Grm. zus. 0,8775 Grm.
Gefunden « 0,4695 « « 0,4070 «

oder in Procenten:

Gefunden Kupfer 53,50 Blei 46,38.
Berechnet « 53,17 « 46,82.

Die Resultate sind grossentheils ziemlich befriedigend.

Bei einem weiteren Versuch setzte der Verfasser zu der Kupfer und Blei enthaltenden Lösung noch eine Lösung von Eisen und Kali, welche, so weit sich nach einem Versuch urtheilen lässt, einen nachtheiligen Einfluss ausübten:

7. Angewandt Kupfer 0,6153 Grm. Blei 0,3252 Grm. zus. 0,9405 Grm.
Gefunden « 0,6126 « « 0,3027 «

oder in Procenten:

Gefunden Kupfer 65,13 Blei 32,18.
Berechnet « 65,42 « 34,58.

Zur quantitativen Analyse des Zinnobers. F. Gramp*) hat verschiedene Methoden zur Bestimmung des Schwefels im Zinnober geprüft und, da dieselben ihn alle nicht befriedigten, schliesslich versucht den Schwefel nach Carius' Methode durch Behandlung mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr in Schwefelsäure überzuführen und als schwefelsauren Baryt zu bestimmen.

Während Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. bei 150° den Zinnober nur unvollständig oxydirt, gelingt die vollständige Oxydation sehr leicht durch zweistündiges Erhitzen mit Säure von 1,4 spec. Gew. auf 120°. Nach dem Abdampfen der Salpetersäure kann zunächst die Schwefelsäure mit Chlorbaryum unter Zusatz von etwas Salzsäure gefällt werden; aus

*) Journ. prakt. Chem. [N. F.] 11, 77.

dem Filtrate kann man den Ueberschuss des Chlorbaryums durch Schwefelsäure entfernen und schliesslich noch das Quecksilber mittelst phosphoriger Säure als Quecksilberchlorür fällen und wägen. Geringe Beimengungen von Gyps, Schwerspath, Kieselsäure bleiben von der Salpetersäure ganz oder theilweise ungelöst und können durch Filtration getrennt und bestimmt werden.

Nach den Angaben des Verfassers ist die Ausführung der ganzen Analyse auf diese Weise weniger zeitraubend, als die nach anderen Methoden und die Resultate fallen genau aus, wie die nachstehenden Zahlen zeigen:

I. 0,3390 Grm. Zinnober lieferten:

0,3398 Grm. BaO, SO_3 entsprechend 13,74 % S.
0,3422 « HgCl. « 85,72 % Hg.

II. 0,2903 Grm. Zinnober lieferten:

0,2909 Grm. BaO, SO_3 entsprechend 13,76 % S.
0,2928 « HgCl « 85,67 % Hg.

Die Theorie verlangt:

13,79 % S.
86,21 % Hg.
100,00.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers und einiger anderen Metalle. Die von der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-Direction zu einem hohen Grade der Vollkommenheit ausgebildeten elektrolytischen Proben zur Kupfer- und Nickelbestimmung*) sind neuerdings in dem Eislebener Laboratorium**) dadurch noch wesentlich vereinfacht worden, dass an Stelle der Meidinger'schen Elemente — welche nicht auf Monate constant bleiben und oft zu der Zeit, wo man sie brauchen will, nicht wirksam genug sind und dann einer zeitraubenden, unangenehmen Reinigung unterworfen werden müssen — eine Thermosäule in Anwendung gekommen ist, welche allen diesen Uebelständen abhilft und 15—20 Minuten nach dem Anzünden einen während der Erhitzungsdauer constanten, sehr kräftigen Strom liefert, der drei Batterieen zu je 6 grossen Meidinger'schen Elementen gleichkommt. Das Erhitzen geschieht mit Gas. Während einer dreiwöchentlichen Thätigkeit des Apparates sind weder Veränderungen in der Haltbarkeit, noch er-

*) Vergl. diese Zeitschrift **8**, 23 und **11**, 1, sowie ferner **13**, 179.

) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **34, 155 durch Chem. Centralbl. [3 F.] **6**, 527.

hebliche Schwankungen im Strom-Effect gegen den Beginn des Betriebes festzustellen gewesen. Nur der schwankende Gasdruck übt einen gewissen variirenden Einfluss auf die Stärke des Stromes, welcher indess zur Absolvirung elektrolytischer Metallbestimmungen stets kräftig genug bleibt. *)

Zur Bestimmung des Antimons und zur Trennung desselben von anderen Metallen hat Hugo Tamm **) eine neue Methode vorgeschlagen, welche sich auf die Fällbarkeit des Antimons durch Gallussäure gründet.

Versetzt man eine neutrale, concentrirte Lösung von Antimonchlorür mit Gallussäure in geringem Ueberschuss, so wird alles Antimon als zweifach gallussaures Antimonoxyd gefällt.

Das gallussaure Antimonoxyd ist in neutralen Flüssigkeiten unlöslich, in schwach sauren fast völlig unlöslich, so dass in der vom Niederschlage abfiltrirten Lösung durch Schwefelwasserstoff nur geringe Spuren von Antimon ausgefällt werden, welche für die meisten praktischen Zwecke ausser Acht gelassen werden können. Alle anderen Metalle werden unter den gleichen Bedingungen durch Gallussäure nicht gefällt, da auch die in Wasser unlöslichen gallussauren Salze in schwach sauren Flüssigkeiten äusserst löslich sind. Die Gallussäure ist deshalb ein sehr geeignetes Mittel zur Trennung des Antimons von anderen Metallen. ***)

Die zur Fällung bestimmte Lösung von Antimonchlorür muss neutral oder nur ganz schwach sauer und namentlich concentrirt sein. †) Die Gallussäure wird nur in geringem Ueberschuss zugesetzt. Ein grösserer Ueberschuss würde die Vollständigkeit der Abscheidung des Antimons nicht beeinträchtigen und ist nur zu vermeiden, weil er bei der Trennung

*) Die thermoelektrischen Säulen, inclusive Gasregulator, verbessertes System Clarmond, mit 120 Thermoelementen und 0,150 Cubikmeter Gasverbrauch in der Stunde fertigen die Mechaniker J. F. Koch und Seewald in Eisleben, Provinz Sachsen, zum Preise von 120 Mark an. Auch liefern dieselben alle sonstigen zu derartigen Proben gehörigen Geräthschaften.

) Chem. News **24, 207 u. 221.

***) Der einzige Nachtheil der Gallussäure ist der, dass sie als nichtflüchtige organische Säure das Verhalten einiger Metalloxyde zu den Reagentien verändert, so dass man bisweilen genöthigt ist nach Abscheidung des Antimons die in der Lösung befindlichen Metalle zunächst durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium auszufällen.

†) Der Grund davon ist die Löslichkeit des gallussauren Antimonoxydes in Salzsäure; bekanntlich kann man verdünnte Antimonlösungen aber nur durch einen mit der Verdünnung zunehmenden Säureüberschuss klar erhalten.

von borsaurem Kalk zum Krystallisiren zu bringen, welcher dem Silicat noch beigemengt sein kann, endlich nach einigen Minuten erhitzt man den Boden des Tiegels so stark als möglich, um den kieselsauren Kalk zu einer Masse zusammensintern zu lassen. Nunmehr behandelt man den Ring und die erkaltete Schmelze mit kaltem Wasser; man erhält alle Borsäure in Form von krystallisirtem borsaurem Kalk, gemengt mit kieselsaurem Kalk, welcher in Form kleiner halbgeschmolzener Körner mitunter auch sehr kleiner Krystalle erscheint. Das Ganze ist leicht auszuwaschen und wird nach dem Trocknen gewogen.

Eine Trennung des borsauren Kalkes vom kieselsauren Kalke mit Hülfe von Ammoniaksalzen lässt sich nicht ausführen. Dieselben, namentlich das salpetersaure Ammon in concentrirter Lösung, lösen zwar in der Kälte, besonders aber in der Wärme, den krystallisirten borsauren Kalk mit Leichtigkeit auf (es entwickelt sich Ammoniak und es bildet sich salpetersaurer Kalk), aber auch der kieselsaure Kalk ist darin löslich, zwar weit weniger als der borsaure Kalk, aber doch genügend, um eine Trennung auf diesem Wege unmöglich zu machen. Man verfährt deshalb, nachdem man das Gemenge von borsaurem und kieselsaurem Kalk gewogen, am besten folgendermaassen: Das Gemenge wird mit Salpetersäure erhitzt und zur Trockne verdampft, dann nimmt man mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon auf und entfernt so allen Kalk, der im Filtrate auf gewöhnliche Weise bestimmt wird. Die hinterbleibende Kieselsäure wird nach dem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen. Da man das Gewicht des Gemenges von kieselsaurem und borsaurem Kalk, ferner das des Kalkes und das der Kieselsäure kennt, so ergibt sich das der Borsäure aus der Differenz.

Lässt sich die zu analysirende Substanz durch Säuren nicht leicht zersetzen, so schliesst man sie durch Schmelzen mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron auf, behandelt die Schmelze mit heissem Wasser, dem etwas Chlorammonium zugesetzt ist, und verdampft zur Trockne. Man nimmt mit Wasser auf und behält als Rückstand die unlöslichen Basen und einen Theil der Kieselsäure; das Filtrat enthält die übrige Kieselsäure und alle Borsäure. Man übersättigt es mit Salzsäure, erwärmt gelinde, um die Kohlensäure zu verjagen, fügt Ammoniak und Chlorcalcium zu, verdampft im Platintiegel zur Trockne und verfährt weiter wie angegeben.

Ist in der zu untersuchenden Substanz neben Borsäure oder einem borsauren Salz Fluor vorhanden, so kann man die Trennung der Bor-

es auch in die sonst übliche Form, in Antimonsulfür, überführen. Man braucht hierzu den Niederschlag von gallussaurem Antimonoxyd, nachdem er abfiltrirt und ausgewaschen ist, nur in verdünnter Salzsäure zu lösen, das Filter mit verdünnter Salzsäure gut nachzuwaschen und die Lösung wie gewöhnlich mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Man erhält dann chemisch reines Antimonsulfür. Dasselbe muss aber selbstverständlich gut ausgewaschen werden, um alle Gallussäure zu entfernen; man prüft das Waschwasser am Besten in der oben angegebenen Weise mit Ammon.

Wie schon gesagt, muss man das Antimon behufs seiner Fällung mit Gallussäure als Chlorür ($SbCl_3$) in Lösung haben. Um sich zu überzeugen, dass dies wirklich der Fall ist, oder ob gleichzeitig Antimonchlorid ($SbCl_5$) zugegen ist, benutzt man die bekannte Probe mit Jodkalium ($SbCl_5 + 2KJ = SbCl_3 + 2KCl + 2J$).

Scheidet sich beim Erhitzen mit Jodkalium Jod aus, so ist das Antimon ganz oder zum Theil als Antimonchlorid vorhanden. Man fügt dann in kleinen Portionen noch Jodkalium zu und erhitzt, bis alles Antimonchlorid zu Chlorür reducirt ist. Bei einiger Uebung ist es sehr leicht, diesen Punkt ohne Anwendung eines grossen Ueberschusses zu treffen. Nach Verjagung des Jods aus der Flüssigkeit, darf ein weiterer Zusatz von Jodkalium keine Jodausscheidung mehr bewirken.

Bezüglich der Anwendung seines Verfahrens zur Abscheidung des Antimons in speciellen Fällen hat der Verfasser noch ausführliche Vorschriften gegeben, von denen ich folgende als beachtenswerth mittheile.

1. Bestimmung des Antimons im Antimonregulus.

20 Grm. der feingepulverten Substanz werden mit Salzsäure unter zeitweiligem Zusatz kleiner Mengen von chlorsaurem Kali aufgelöst und die Lösung wird dann durch Erwärmen von Chlor befreit. Es ist dazu keine sehr hohe Temperatur erforderlich, so dass man keinen Verlust durch Verflüchtigung von Antimonchlorid zu befürchten hat. Namentlich wirkt die Gegenwart des Chlorkaliums, welches mit dem Antimonchlorid eine Verbindung eingeht, der Verflüchtigung entgegen, so dass man eine solche Lösung bei viel höherer Temperatur erwärmen kann, ohne Verlust zu erleiden, als die reine Lösung des Antimonchlorids. Würde man Königswasser zur Auflösung verwenden, so wäre ein Verlust unvermeidlich, da es sehr schwer ist, die Lösung von den Zersetzungsproducten des Königswassers zu befreien und sich dabei stets etwas Antimonchlorid mit verflüchtigt.

Die erhaltene Antimonchloridlösung wird durch Erhitzen mit Jodkalium reducirt, das Jod verjagt und die Lösung zur nöthigen Concentration eingedampft; sie ist dann zur Fällung mit Gallussäure geeignet. Alle fremden Metalle sind in der von dem gallussauren Antimonoxyd abfiltrirten Flüssigkeit gelöst und können nach den gewöhnlichen Methoden von einander getrennt und bestimmt werden mit Ausnahme des Eisens, welches in einer neuen Portion der Substanz bestimmt werden muss.

2. Bestimmung des Antimons im Antimonrauch und in künstlichen und natürlichen Oxyden des Antimons.

Die Substanz wird mit Salzsäure und Jodkalium aufgelöst. Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichungen:

$$SbO_4 + 4\,HCl + KJ = SbCl_3 + 4\,HO + KCl + J.$$
$$SbO_5 + 5\,HCl + 2\,KJ = SbCl_3 + 5\,HO + 2\,KCl + 2\,J.$$

20 Grm. der feingepulverten Substanz werden mit Salzsäure übergossen, dann erhitzt man und fügt Jodkalium portionenweise zu, bis sich kein Jod mehr entwickelt. Die Lösung wird von einem etwa bleibenden unlöslichen Rückstand abfiltrirt, das Filter wird mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Lösung und Waschwasser werden schliesslich bis zu der für die Fällung mit Gallussäure geeigneten Concentration eingedampft.

3. Trennung des Antimons von Silber, Quecksilber, Wismuth, Cadmium, Kupfer und Blei.

In allen Fällen, in denen es gelingt, durch successive Anwendung von Salzsäure, chlorsaurem Kali und Jodkalium eine klare nicht zu saure Lösung zu erhalten, in welcher das Antimon als Chlorür enthalten ist, lässt sich die Trennung des Antimons von einem oder mehreren der genannten Metalle leicht durch Gallussäure bewerkstelligen. Sind die vorhandenen Mengen von Silber oder Blei so gross, dass sie durch Salzsäure und chlorsaures Kali nicht gelöst werden können, so ist die Methode nicht anwendbar.

Für die Analyse von Legirungen von Antimon und Kupfer ist die Anwendung der Gallussäure besonders empfehlenswerth, namentlich wenn mehr Antimon als Kupfer vorhanden ist. Die Trennung von Kupfer ist sehr vollständig.

4. Trennung des Antimons vom Arsen.

Arsensäure wird bei Gegenwart von Salzsäure durch Jodkalium zu arseniger Säure reducirt, wie dies folgende Gleichung veranschaulicht:

$$As O_5 + 2 H Cl + 2 K J = As O_3 + 2 HO + 2 K Cl + 2 J.$$

Man erhält also durch Reduction einer salzsauren Lösung von irgend einer Arsen- oder Antimonverbindung mit Jodkalium stets eine salzsaure Lösung von arseniger Säure und Antimonchlorür. Die Trennung der beiden Metalle durch Gallussäure gelingt aber gerade am besten, wenn das Antimon als Antimonchlorür, das Arsen als arsenige Säure vorhanden ist.

Die arsen- und antimonhaltigen Substanzen, welche man am häufigsten zu analysiren hat, sind Gemenge der Oxyde des Antimons mit arseniger oder Arsensäure, Gemenge der Schwefelmetalle des Antimons und Arsens, wie man sie bei vielen Mineralanalysen erhält, oder endlich Legirungen von Antimon und Arsen. Hat man es mit den Oxyden zu thun, so behandelt man mit Salzsäure und Jodkalium bis kein Jod mehr entwickelt wird und fällt dann mit Gallussäure. Die Schwefelmetalle und Legirungen werden mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt, die Lösung wird durch mässiges Erwärmen vom überschüssigen Chlor befreit, mit Jodkalium reducirt, zur Entfernung der überschüssigen Säure eingedampft bis sich Krystalle von Jodantimon zu bilden beginnen und dann mit Gallussäure gefällt. Das Arsen fällt man im Filtrate wie gewöhnlich mit Schwefelwasserstoff.

5. Trennung des Antimons vom Zinn und Trennung des Antimons von Zinn und Arsen.

Die Trennung des Antimons vom Zinn durch Gallussäure gelingt nicht so leicht wie die vom Arsen, weil das Zinn sich nicht so leicht von Chlorid zu Chlorür reduciren lässt. Jodkalium übt keine reducirende Wirkung aus, ein Ueberschuss desselben gibt jedoch Veranlassung zu einer doppelten Zersetzung, so dass die Flüssigkeit dann Zinnjodid enthält, eine Verbindung, von der sich übrigens, wie die Erfahrung gelehrt hat, das Antimon leichter durch Gallussäure trennen lässt, als von Zinnchlorid.

Meist liegen zur Analyse die Legirungen vor. Man löst mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, befreit vom Ueberschuss des Chlors und reducirt mit Jodkalium wie mehrfach beschrieben. Nunmehr fügt man noch weiter Jodkalium zu und zwar etwa halb so viel, als zur Reduction erforderlich war, und erhitzt einige Zeit. Ein hinreichender Ueberschuss

von Jodkalium ist für das Gelingen der Trennung unbedingt erforderlich. Nachdem die Lösung bis zur richtigen Concentration eingedampft worden, fällt man mit Gallussäure.

Hat man die vorerwähnten Operationen alle richtig ausgeführt, so setzt sich das gallussaure Antimonoxyd sehr rasch zu Boden. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist die Trennung als nicht gelungen zu verwerfen, der Niederschlag enthält dann immer auch grössere oder kleinere Quantitäten von Zinnoxyd.

Die Trennung des Antimons von Zinn und Arsen wird in derselben Weise ausgeführt, wie die vom Zinn allein, sie gelingt jedoch noch schwieriger. Den Grund dafür hat der Verfasser bis jetzt noch nicht ermitteln können.

Ueber die Bestimmung des Arsens als pyroarsensaure Magnesia hat L. F. Wood *) seine Erfahrungen mitgetheilt.

Zunächst gibt er einen historischen Ueberblick über die Entwickelung der Methode und erwähnt namentlich derjenigen Arbeiten, durch welche dargethan wurde, dass die arsensaure Ammon-Magnesia durch sorgfältiges Erhitzen ohne Verlust in pyroarsensaure Magnesia übergeführt und als solche gewogen werden kann. **)

Als Fällungsmittel für die Arsensäure schlägt der Verfasser eine Lösung von reinem Chlormagnesium in Alkohol von etwa 85 Procent vor. Gewöhnlich bedient er sich einer Lösung, welche etwa 100 Grm. Mg Cl im Liter enthält.

Um sich von der Anwendbarkeit dieses Fällungsmittels zu überzeugen, stellte Wood die nachstehend mitgetheilten Versuche an. Zu jeder Analyse wurden 0,3000 Grm. arsenige Säure angewandt, in einer 2 Grm. kohlensaures Natron enthaltenden Lösung aufgelöst und in bekannter Weise mit Chlorgas oxydirt. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert, etwa 2 Grm. festes Chlorammonium zugefügt und dann wässeriges Ammoniak in bedeutendem Ueberschuss. Hierauf setzte man von der alkoholischen Chlormagnesiumlösung zu, so lange noch ein Niederschlag entstand, dann noch 1,5 CC. mehr und liess über Nacht stehen. Es wurde jetzt eine Quantität 85procentigen Alkohols zugefügt, die etwa dem halben Volum der Flüssigkeit gleichkam, dann wurde der Nieder-

---

*) Amer. Journ. of science and arts [3 ser.] 6, 368.

**) Ein ähnlicher historischer Ueberblick über diese Sache findet sich in dieser Zeitschrift 14, 96, auf welchen wir dieserhalb verweisen.

schlag auf ein gewogenes Filter abfiltrirt und mit einer Mischung von 2 Thln. Alkohol, 1 Thl. starker Ammoniakflüssigkeit und 3 Thln. Wasser ausgewaschen.

Jedesmal wenn ein Filter gewogen wurde, legte man auf die andere Wagschale ein Filter von demselben Durchmesser um annäherndes Gleichgewicht herzustellen.

Da ein Verlust unvermeidlich ist, wenn man das Filter mit daranhängender arsensaurer Ammon-Magnesia verbrennt und da andererseits das vollständige Trocknen einer grossen Menge des Niederschlages bei 100° sehr mühsam ist, *) so wurde nur die kleine Menge des Niederschlages, welche sich nicht leicht vom Filter trennen liess sammt diesem bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet und gewogen. Die Hauptmenge des Niederschlages wurde in einen Porcellantiegel gebracht, mit 3 bis 4 Tropfen starker Salpetersäure befeuchtet, das Ganze in einen grösseren Tiegel gesetzt und nun erst etwa 15 Minuten lang bei einer langsam und allmählich gesteigerten Temperatur erhitzt, um die Salpetersäure und das Ammon zu verjagen. Das Einsetzen des kleineren Tiegels in einen grösseren geschah, um einen Verlust durch Verspritzen zu vermeiden und um reducirende Gase abzuhalten. Gleichzeitig wurde dadurch der Tiegel vor Abnutzung geschützt, so dass er nach Ausführung von sieben Analysen keine Differenz im Gewicht gegenüber der ersten Wägung zeigte.

Schliesslich wurden die Tiegel mehrmals je 5 Minuten lang bis zu constantem Gewicht über dem Gebläse erhitzt. Da die Zersetzungsproducte des salpetersauren Ammons oxydirend wirken, so ist kein Grund vorhanden, dabei eine Reduction der Arsensäure zu befürchten und aus den folgenden Resultaten scheint hervorzugehen, dass ein Verlust durch Verflüchtigung nicht stattfindet.

Zu sämmtlichen Analysen wurden, wie schon oben erwähnt, 0,3000 Grm. AsO_3 genommen. Das Gewicht der gefundenen Arsensäure wurde berechnet aus dem Gewicht der pyroarsensauren Magnesia im Tiegel und dem der wasserhaltigen arsensauren Ammon-Magnesia auf dem Filter.

I. Filtrat 137 CC. Waschwasser 54 CC.

$2\,MgO,\ AsO_5$ . . . . . . = 0,4637 Grm.

$2\,MgO,\ NH_4O,\ AsO_5 + aq.$ = 0,0076 «

Daraus berechnet sich AsO_3 = 0,30013 «

*) Vergl. Puller diese Zeitschr. **10**, 63.

II. Filtrat 146 CC. Waschwasser 50 CC.

$2 MgO, As O_5$ . . . . . = 0,4637 Grm.
$2 MgO, N H_4O, As O_5 + aq.$ = 0,0076 «
Daraus berechnet sich $As O_3$ = 0,30013 «

III. Filtrat 106 CC. Waschwasser 58 CC.

$2 MgO, As O_5$ . . . . . = 0,4576 Grm.
$2 MgO, N H_4O, As O_5 + aq.$ = 0,0134 «
Daraus berechnet sich $As O_3$ = 0,2992 «

IV. Bei diesem Versuche liess man die Flüssigkeit nach dem Zusatz der alkoholischen Chlormagnesiumlösung und des Alkohols vier Tage lang stehen. Das Resultat zeigt, dass Magnesiahydrat oder kohlensaure Magnesia mit niedergefallen war.

$2 MgO, As O_5$ . . . . . = 0,4962 Grm.
$2 MgO, N H_4O, As O_5 + aq.$ = 0,0083 «
Daraus berechnet sich $As O_3$ = 0,3212 «

Bei den folgenden vier Analysen wurde, um diese Fehlerquelle zu vermeiden, der ursprünglich gebildete Niederschlag, nachdem er abfiltrirt worden war, in Salzsäure aufgelöst und durch Zufügen von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit wieder ausgefällt; hierauf setzte man der Flüssigkeit noch die Hälfte ihres Volums Alkohol zu. Es war auf die Resultate ohne Einfluss, ob man den Niederschlag dann sofort oder nach 24stündigem Stehen abfiltrirte. Will man doppelte Fällung anwenden, so wird man bei der ersten Fällung den Alkohol am besten gleich zusetzen, anstatt vorher 24 Stunden stehen zu lassen.

V. Erstes Filtrat 109 CC., zweites Filtrat 68 CC., Waschwasser 45 CC.

$2 MgO, As O_5$ . . . . . = 0,4630 Grm.
$2 MgO, N H_4O, As O_5 + aq.$ = 0,0068 «
Daraus berechnet sich $As O_3$ = 0,2992 «

VI. Erstes Filtrat 125 CC., zweites Filtrat 64 CC., Waschwasser 40 CC.

$2 MgO, As O_5$ . . . . . = 0,4596 Grm.
$2 MgO, N H_4O, As O_5 + aq.$ = 0,0124 «
Daraus berechnet sich $As O_3$ = 0,2999 «

VII. Erstes Filtrat 165 CC., zweites Filtrat *), Waschwasser 45 CC.

$2 MgO, As O_5$ . . . . . = 0,4615 Grm.
$2 MgO, N H_4O, As O_5 + aq.$ = 0,0099 «
Daraus berechnet sich $As O_3$ = 0,2999 «

*) Im Original fehlt die Zahl.

Zwei von den Filtraten und ein Waschwasser wurden auf Arsensäure geprüft und davon völlig frei befunden.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt. Die unangenehme Eigenschaft des schwefelsauren Barytes trotz aller Vorsicht häufig durchs Filter zu gehen, ist jedem Chemiker genugsam bekannt. Da man diese Eigenthümlichkeit des genannten Körpers einer ausserordentlichen Feinkörnigkeit zuschreiben muss, so versuchte Leo Liebermann*) den Niederschlag durch irgend ein Klebemittel grobkörniger zu machen und es gelang ihm dies mit Amylum. Versetzt man nämlich die Flüssigkeit, in der BaO, SO_3 gefällt wurde, mit einer kleinen Federmesserspitze Amylum und erwärmt 5—6 Minuten, indem man fortwährend mit einem Glasstabe umrührt, so lässt sich der schwefelsaure Baryt, gleichviel ob heiss oder kalt, ob abgesessen oder aufgerührt, bei richtiger Manipulation auch durch ordinäres Filtrirpapier, mit vollkommen klarem Filtrat trennen und mit kaltem Wasser waschen.

Wohl zu beachten ist jedoch, dass dies nicht gelingt, wenn der Flüssigkeit, in der die Schwefelsäure bestimmt werden soll, vor deren Ausfällung Amylum zugesetzt wird, namentlich, wenn die Flüssigkeit stark sauer ist.

Dieses Verfahren wurde sowohl von dem Verfasser, als auch auf dessen Veranlassung von mehreren Praktikanten versucht, für sehr bequem und auch für quantitative Bestimmungen tauglich befunden. Noch sei erwähnt, dass mehrere Versuche ergaben, dass ein halber CC. von einem Wasser, das in 500 CC. 1 Grm. Amylum suspendirt enthält, also eine Menge von ungefähr 0,0002 Grm. Amylum genügt, um 0,5—1,0 Grm. BaO, SO_3 filtrirbar zu machen. Zu folgenden 3 Beleganalysen wurde immer eine kleine Federmesserspitze Amylum verwendet. Wie dieselben zeigen, ist die Reduction des schwefelsauren Baryts durch die Kohle des Amylums, beim Glühen des Niederschlages, von keiner wesentlichen Bedeutung.

I. 3,044 Grm. $FeO, SO_3 + 7 HO$ gaben mit $Ba Cl$ und Amylum = 2,573 Grm. BaO, SO_3. Demnach an Schwefelsäure:

gefunden 35,54 pCt. berechnet 35,25 pCt.

II. 2,032 Grm. $CuO, SO_3 + 5 HO$ gaben mit $Ba Cl$ und Amylum = 1,896 Grm. BaO, SO_3. Demnach an Schwefelsäure:

gefunden 39,240 pCt. berechnet 39,278 pCt.

*) Als Separatabdruck aus den Ber. d. naturw.-med. Vereins Innsbruck vom Verfasser eingesandt.

ein Destillirkölbchen von wenigen CC. Inhalt mit seitlich angeblasenem etwa 4—5 Zoll langem Rohr bringt man eine kleine Menge trocknes Silbernitrit (das Doppelte vom Gewicht des Jodürs), das man mit seinem gleichen Volum feinen weissen Sandes innig verrieben hat. Man fügt nun das Jodür hinzu, wartet einige Augenblicke, bis die von lebhafter Wärmeentwicklung begleitete Reaction eingetreten ist, destillirt darauf über freiem Feuer ohne Kühler ab und fängt das Destillat in einem engen Proberöhrchen auf. Man erhält ein aus mehreren Tropfen bestehendes Destillat, welches die charakteristischen Reactionen mit grösster Schärfe zeigt.

3 Grm. CH_3J wurden mit 0,6 Grm. $AgNO_2$ destillirt und das aus 4 Tropfen bestehende Destillat mit circa dem 3fachen Volum einer Auflösung von Kaliumnitrit in concentrirter Kalilauge geschüttelt, die Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt und darauf verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Die ersten Tropfen bewirkten eine intensiv dunkelrothe Färbung. Durch weiteren Zusatz verschwand dieselbe und die farblose Flüssigkeit gab nun mit Kali versetzt, wieder die rothe Färbung, die sich durch abwechselnden Zusatz von Säure und Alkali beliebig oft aufheben und wiederherstellen liess.

0,3 Grm. Jodäthyl und normales Jodpropyl gaben dieselben Resultate. Vom primären Isobutyljodür waren 0,5 Grm. erforderlich.

Secundäre Reihe. 0,3 Grm. secundäres Jodpropyl ebenso behandelt, lieferte eine tiefblaue Farbe, die auf Zusatz von Kalilauge sich nicht veränderte. Durch Schütteln mit Chloroform wurde die wässrige Lösung entfärbt und das Chloroform sank als tiefblaue Schicht zu Boden. Brillanter noch fiel der Versuch mit 0,5 Grm. Isopropyljodid aus, hier konnte man die Abscheidung des blauen, halbfesten, beim Erkalten erstarrenden Propylpseudonitrols deutlich beobachten. 0,5 Grm. secundäres Jodbutyl aus Erythrit gaben unter Entwicklung von etwas Butylen genau dieselbe Reaction.

Tertiäre Reihe. 0,5 Grm. tertiäres Jodbutyl, dargestellt durch Einleiten von Isobutylen in rauchende Jodwasserstoffsäure und Reinigung des Productes durch Rectification, gaben mit 1 Grm. $AgNO_2$ destillirt, unter Entwicklung von Isobutylen, ein durch etwas Jod gefärbtes Destillat. Dasselbe wurde mit der Kali-Kaliumnitritlösung geschüttelt, Schwefelsäure zugefügt und die durch ausgeschiedenes Jod sich dunkel färbende Lösung mit Kalilauge versetzt. Es wurde sofort eine farblose Lösung erhalten.

durchscheinende Nadeln, deren Zusammensetzung genau der Formel CaO, BoO_3 entspricht. Diese Krystalle sind in heissem wie in kaltem Wasser unlöslich; eine concentrirte Lösung (1:10) des Gemenges der Chloralkalien wirkt in der Kälte nicht darauf ein, in der Wärme löst sie eine geringe Menge davon.

Man kann also die erkaltete Schmelze, welche sich leicht als Ganzes aus dem Tiegel herausnehmen lässt, ohne alle Gefahr mit kaltem Wasser behandeln. Der Ring enthält fast allen krystallisirten borsauren Kalk, nur ein kleiner Theil bleibt in der Salzmasse, in welcher er während des Schmelzens gelöst war, und aus der er sich beim Erkalten ausgeschieden hat. Beim Behandeln mit kaltem Wasser lösen sich die Chlormetalle auf, die Krystalle bleiben unverändert, man sammelt sie auf einem Filter wascht und trocknet sie. Schliesslich entfernt man sie mittelst eines kleinen Pinsels vom Filter und wägt sie.

Obgleich das Verfahren keine Schwierigkeiten darbietet, so wird es doch gut sein bei der Ausführung die folgenden Bemerkungen des Verfassers und die von ihm angegebenen Vorsichtsmaassregeln zu beachten. Vor allem muss man sich davor hüten, den amorphen, borsauren Kalk am Boden des Tiegels zum Schmelzen zu bringen; es wird sich zwar auch in diesem Falle an der Oberfläche der Schmelze ein Ring von Krystallen bilden, ein Theil der geschmolzenen Masse aber würde sich zu einer durchscheinenden Perle vereinigen, welche in Berührung mit dem Salzgemisch fortwährend eine Gasentwickelung veranlasst. Es gelingt dann nicht, allen borsauren Kalk in Krystalle überzuführen, so lange man auch fortfährt zu erhitzen. Immer bleibt am Boden des Tiegels eine glasige Perle, die hauptsächlich aus Borsäure nebst Spuren von Kalk und beträchtlichen Mengen von Kali und Natron besteht. Da die Menge der Borsäure darin den Basen gegenüber immer überwiegend gross ist, so würde die Analyse dieser Perle — selbst wenn unter den erwähnten Umständen eine Verflüchtigung von Borsäure nicht stattfindet, was mindestens zweifelhaft ist — immer eine schwierige sein und wohl kaum zu einer genauen Bestimmung der Borsäure führen.

Es ist deshalb unbedingt nöthig, den amorphen borsauren Kalk nicht zum Schmelzen zu bringen, und deshalb wendet man auch das Gemenge aus gleichen Aequivalenten der Chloralkalien an, welches bei weit niederer Temperatur schmilzt, als jedes der Chlormetalle allein. Da andererseits sich die Krystalle an der Oberfläche um so rascher bilden, je höher die Temperatur am Boden des Tiegels ist, so muss man die

Temperatur am Boden des Tiegels so viel als möglich steigern, jedoch so, dass sie stets unterhalb der Schmelztemperatur des borsauren Kalkes bleibt. An der Oberfläche darf die Temperatur so niedrig als möglich sein, es muss nur das Gemisch noch eben im Schmelzen bleiben. Sind die Wände des Tiegels an der Stelle zu heiss, wo der Ring sich bildet, so löst er sich ab, fällt auf den Boden des Tiegels hinab und man hat dann die Operation zu wiederholen.

Das Erhitzen des Tiegels lässt sich weder mit einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner noch mit einer Berzelius'schen Lampe ausführen; das Gemenge der Chlorüre schmilzt zwar gut, aber die Temperatur am Boden des Tiegels bleibt so niedrig, dass die Krystallisation mit einer Langsamkeit erfolgt, welche das Verfahren praktisch unausführbar macht. Zweckmässig bedient man sich einer mit Gas gespeisten Gebläselampe. Es gelingt vermittelst einer solchen leicht, den Tiegelboden auf die hinreichende Temperatur zu bringen, ohne dass man die Wandungen zu hoch erhitzt. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass sobald man den Schmelzpunkt des borsauren Kalkes erreicht hat, die Chloralkalien sich in sehr merklicher Menge zu verflüchtigen beginnen, so dass man daran erkennen kann, ob man zu hoch erhitzt oder nicht.

Die Bildung des Ringes erfolgt immer sehr langsam, wenn man nur ein Gemenge der Chloralkalien anwendet, sie wird erheblich beschleunigt durch Zufügen einer geeigneten Menge Chlorcalcium; ist von letzterem nur wenig vorhanden, so bleibt die Krystallisation eine langsame, ist zu viel vorhanden, so sind die gebildeten Krystalle äusserst klein und vereinigen sich nur zu unbedeutenden Büscheln, welche schwer auszuwaschen sind. Am besten gelingt die Operation, wenn auf 1 Theil reinen trockenen Chlorcalciums 3 Theile eines Gemenges gleicher Aequivalente von Chlorkalium und Chlornatrium vorhanden sind. Wenn man das Erhitzen gut überwacht, was man bei einiger Uebung rasch erlernt, so kann man in einer Stunde eine Quantität borsauren Kalkes zum Krystallisiren bringen, welche 250 Milligrammen wasserfreier Borsäure entspricht.

Als analytische Belege theilt der Verfasser nachfolgende, mittelst des eben beschriebenen Verfahrens erhaltene Zahlen mit.

Die Zahlen der ersten Columne geben die Mengen wasserfreier Borsäure an, welche dem angewandten Gewichte krystallisirter Borsäure oder borsauren Alkalis entsprechen:

Angewandte Borsäure in Milligrammen:	Borsaurer Kalk gefunden in Milligrammen:	Borsaurer Kalk berechnet in Milligrammen:
207,0	374	374
84,5	152	152
103,5	188	187
124,7	224	225
112,6	202	203
28,15	50	50,7
84,5	152	152

Ist das zu analysirende Borat in Wasser unlöslich und enthält es ausser Alkalien noch andere Basen, so löst man es bei gelinder Wärme in verdünnter Salzsäure und entfernt diese Basen mittelst der gewöhnlichen Methoden, wobei man jedoch solche Substanzen zu vermeiden hat, welche mit Chlorcalcium unlösliche Salze bilden. Namentlich Carbonate würden beim Schmelzen des Salzgemisches Veranlassung zur Bildung von kohlensaurem Kalk geben, welcher sich dann nicht vom borsauren Kalk trennen liesse. Hat man daher zur Fällung der Basen kohlensaure Alkalien anwenden müssen, so muss man dieselben zunächst mit Salzsäure zersetzen und dann die Lösung gelinde erwärmen, um die Kohlensäure zu verjagen ohne einen Verlust an Borsäure zu erleiden, dann Ammoniak und hierauf Chlorcalciumlösung zusetzen und weiter verfahren wie angegeben.

Die Methode ist auch anwendbar zur Bestimmung der Borsäure in mehreren Silicaten. Wenn die Substanz durch Säuren leicht zersetzbar ist, wie dies beim Datolith und Botryolith der Fall ist, so zerreibt man sie zu feinem Pulver und schliesst sie mit Salzsäure auf, indem man mehrere Stunden lang auf 50—60° erwärmt. Man setzt nun eine gesättigte Lösung von Chlorcalcium und Ammoniak zu, um die Säuren abzustumpfen. Die Borsäure und Kieselsäure verbinden sich beide mit dem Kalk zu Kalksalzen und man kann zur Trockne verdampfen ohne den geringsten Verlust an Borsäure zu erleiden. Man bringt nun das Gemisch der Chlormetalle hinzu und erhitzt allmählich bis zum Schmelzen. Der grösste Theil des borsauren Kalks krystallisirt und vereinigt sich zu einem Ring an der Oberfläche, während der kieselsaure Kalk am Boden des Tiegels bleibt. Nachdem sich die Schmelze abgekühlt, entfernt man den Ring von borsaurem Kalk und legt ihn einstweilen bei Seite. Der Rückstand im Tiegel wird von neuem geschmolzen, um den kleinen Rest

von borsaurem Kalk zum Krystallisiren zu bringen, welcher dem Silicat noch beigemengt sein kann, endlich nach einigen Minuten erhitzt man den Boden des Tiegels so stark als möglich, um den kieselsauren Kalk zu einer Masse zusammensintern zu lassen. Nunmehr behandelt man den Ring und die erkaltete Schmelze mit kaltem Wasser; man erhält alle Borsäure in Form von krystallisirtem borsaurem Kalk, gemengt mit kieselsaurem Kalk, welcher in Form kleiner halbgeschmolzener Körner mitunter auch sehr kleiner Krystalle erscheint. Das Ganze ist leicht auszuwaschen und wird nach dem Trocknen gewogen.

Eine Trennung des borsauren Kalkes vom kieselsauren Kalke mit Hülfe von Ammoniaksalzen lässt sich nicht ausführen. Dieselben, namentlich das salpetersaure Ammon in concentrirter Lösung, lösen zwar in der Kälte, besonders aber in der Wärme, den krystallisirten borsauren Kalk mit Leichtigkeit auf (es entwickelt sich Ammoniak und es bildet sich salpetersaurer Kalk), aber auch der kieselsaure Kalk ist darin löslich, zwar weit weniger als der borsaure Kalk, aber doch genügend, um eine Trennung auf diesem Wege unmöglich zu machen. Man verfährt deshalb, nachdem man das Gemenge von borsaurem und kieselsaurem Kalk gewogen, am besten folgendermaassen: Das Gemenge wird mit Salpetersäure erhitzt und zur Trockne verdampft, dann nimmt man mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon auf und entfernt so allen Kalk, der im Filtrate auf gewöhnliche Weise bestimmt wird. Die hinterbleibende Kieselsäure wird nach dem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen. Da man das Gewicht des Gemenges von kieselsaurem und borsaurem Kalk, ferner das des Kalkes und das der Kieselsäure kennt, so ergibt sich das der Borsäure aus der Differenz.

Lässt sich die zu analysirende Substanz durch Säuren nicht leicht zersetzen, so schliesst man sie durch Schmelzen mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron auf, behandelt die Schmelze mit heissem Wasser, dem etwas Chlorammonium zugesetzt ist, und verdampft zur Trockne. Man nimmt mit Wasser auf und behält als Rückstand die unlöslichen Basen und einen Theil der Kieselsäure; das Filtrat enthält die übrige Kieselsäure und alle Borsäure. Man übersättigt es mit Salzsäure, erwärmt gelinde, um die Kohlensäure zu verjagen, fügt Ammoniak und Chlorcalcium zu, verdampft im Platintiegel zur Trockne und verfährt weiter wie angegeben.

Ist in der zu untersuchenden Substanz neben Borsäure oder einem borsauren Salz Fluor vorhanden, so kann man die Trennung der Bor-

säure vom Fluor auf folgende Weise ausführen. Nachdem man die Substanz in Salzsäure aufgelöst und die Basen gefällt hat, setzt man Chlorcalcium und Ammoniak im Ueberschusse zu und verdampft zur Trockne. Hierauf schmilzt man mit dem Gemenge der Chloralkalien und bringt den borsauren Kalk zum Krystallisiren. Das Fluorcalcium, welches sich anfänglich in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages ausscheidet und in diesem Zustande, wie bekannt, äusserst schwer auszuwaschen ist, wird nach dem Glühen compact und dicht, so dass wenn der Tiegelinhalt nach dem Erkalten mit kaltem Wasser behandelt wird sich das Gemenge von borsaurem Kalk und Fluorcalcium leicht abscheiden lässt; nach dem Auswaschen und Trocknen wird es gewogen.

Man hat jetzt nur noch die beiden Salze mit einer heissen concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon zu behandeln, welche den borsauren Kalk völlig auflöst und das Fluorcalcium unverändert zurücklässt. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es gewogen. Zieht man sein Gewicht von dem des Gemenges von borsaurem Kalk und Fluorcalcium ab, so erhält man das des borsauren Kalkes. Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich sowohl das Gewicht der Borsäure als auch das des Fluors mit grosser Genauigkeit berechnen.

Ueber die Bestimmung der phosphorigen Säure. Gelegentlich einer in Gemeinschaft mit A. Prinzhorn und H. Precht ausgeführten Arbeit über die Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze empfiehlt K. Kraut*) die von H. Rose**) angegebene Methode zur Bestimmung der phosphorigen Säure mit Hülfe von Quecksilberchlorid.

Das phosphorigsaure Salz wird in Salzsäure gelöst, ein Ueberschuss von gepulvertem Quecksilberchlorid hinzugefügt und im Wasserbade erhitzt, bis sich das Quecksilberchlorür rasch und vollständig absetzt, wozu gegen zwei Stunden erforderlich sind. Wenn das Filtrat auch bei vollem Kochen über der Lampe keine Trübung mehr erleidet, sammelt man das abgeschiedene Quecksilberchlorür auf einem gewogenen Filter und wägt nach dem Trocknen bei 100°.

Befreit man alsdann das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Quecksilber und nöthigenfalls auch von solchen Basen, welche die Phosphorsäurebestimmung beeinträchtigen, so ergibt die Fällung mit

*) Ann. Chem. 177, 274.

**) Dessen Traité complet de Chimie analytique 2, 753 und Handbuch der analytischen Chemie 6. Aufl. vollendet von H. Finkener 2, 560.

Chlormagnesiummixtur den Gesammtgehalt der Flüssigkeit an Phosphorsäure und somit Aufschluss darüber, ob in der ursprünglichen Substanz Phosphorsäure vorhanden war oder nicht.

Die Zulässigkeit dieses Verfahrens wurde durch die Analyse des Phosphorchlorürs festgestellt.

1. 0,3906 Grm. Phosphorchlorür von 76,8^0 Siedepunkt wurden mit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem Wasser zersetzt, sogleich mit überschüssigem Quecksilberchlorid vermischt und zwei Stunden erhitzt. Erhalten wurden 1,2838 Grm. Hg_2Cl, entsprechend 22,54 % Phosphor, und aus dem quecksilberfreien Filtrat 0,3159 $2MgO, PO_5$ entsprechend 22,58 % Phosphor.

2. 2,2573 Grm. desselben Phosphorchlorürs wurden mit lufthaltigem Wasser zersetzt und die Lösung zu 1 Liter verdünnt. 20 CC. erforderten 19,69 CC. Silberlösung, $^1/_{20}$ At. im Liter haltend, entsprechend 77,41 % Chlor.

			Gefunden	
P	31	22,57	1) 22,54	22,58
3 Cl	106,37	77,43	2)	77,41
PCl_3	137,37	100,00		

Man kann mit Hülfe dieser Methode die Oxydation der phosphorigen Säure durch lufthaltiges Wasser und beim Stehen an der Luft nachweisen:

3. 200 CC. der Lösung 2, mit 2,5 Hg Cl erhitzt, gaben 1,4902; 1,4848; 1,4842 Hg_2Cl, entsprechend 21,79; 21,62; 21,61 % Phosphor.

Aus dem vom Quecksilber durch Schwefelwasserstoff befreiten Filtrate wurden erhalten, 0,364; 0,3674; 0,3628 $2MgO, PO_5$ oder 22,56; 22,78; 22,34 % Phosphor.

Hier war also bereits 1 Procent Phosphor als Phosphorsäure vorhanden.

Bezüglich der Angabe über die procentische Zusammensetzung phosphorigsaurer Salze macht Kraut noch besonders drauf aufmerksam, dass dieselben natürlich nur dann einen entscheidenden Werth haben, wenn nachgewiesen worden ist, dass das untersuchte Salz phosphorsäurefrei war, oder wenn die phosphorige Säure mit Hülfe einer Reaction bestimmt wurde, welche sie von der Phosphorsäure unterscheidet.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft. G. Tissandier*) macht Mittheilungen über die Art und Weise, in welcher er, bei Gelegen-

*) Compt. rend. **80**, 976.

heit der gemeinschaftlich mit Jobert, Crocé-Spinelli und Sivel in dem Ballon Zenith unternommenen Luftfahrten, den Kohlensäuregehalt der höheren Luftschichten bestimmte. Er bediente sich eines von Hervé Mangon angegebenen Apparates, der aus zwei cylindrischen Glasröhren von 0,38 Meter Länge und 0,03 Meter Durchmesser bestand, deren unteres Ende zugeschmolzen und deren oberes Ende je mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen war, welcher eine bis beinahe auf den Boden führende und eine dicht unter dem Stopfen endigende dünne Glasröhre trug. Beide Röhren waren mit ausgeglühten Bimssteinstücken gefüllt, welche mit reiner Kalilauge benetzt waren, die durch Fällen mit Chlorbaryum völlig von Kohlensäure befreit worden war. Die Röhren waren so mit einander verbunden, dass ein durch dieselben gesaugter Luftstrom erst die eine von unten nach oben und dann die andere in derselben Richtung durchstreichen musste. Die Luft wurde mittelst eines dünnen Gasleitungsrohres 6 Meter unterhalb der Gondel geschöpft und mit Hülfe eines Aspirators durch die Röhren gesaugt. Bevor sie in diese eintrat, musste sie eine mit Baumwolle gefüllte U-förmige Röhre durchstreichen, welche dazu dienen sollte, Antheile des als Ballast dienenden Sandes zurückzuhalten, welcher möglicher Weise kohlensauren Kalk enthalten konnte. Die durch den Apparat gehende Luft gab ihre gesammte Kohlensäure an die in den beiden U-förmigen Röhren enthaltene Kalilauge ab. Das Barytwasser in einer Waschflasche, welche zwischen dem Absorptions-Apparat und dem Aspirator eingeschaltet war, blieb nämlich während der ganzen Dauer des Versuchs völlig klar. Der Aspirator war mit einer Mischung von 2 Thl. Wasser und 1 Thl. Alkohol gefüllt, so dass ein Einfrieren nicht zu befürchten war; er enthielt 22 Liter. Der erste Versuch wurde am 23. März 8 Uhr 45 Min. Abends in einer Höhe von 890 Meter über dem Meeresspiegel begonnen; er dauerte bis 10 Uhr 7 Min. Während dieser Zeit wurden durch 5maliges Umkehren des Aspirators 110 Liter Luft durch den Absorptionsapparat gesaugt; der Ballon bewegte sich während des Versuchs wesentlich in horizontaler Richtung, seine Höhe schwankte nur um ungefähr 100 Meter.

Der zweite Versuch wurde am 24. März von 3 Uhr 35 Min. früh bis 4 Uhr 30 Min. ausgeführt, während desselben schwebte der Ballon immer in einer Höhe von 1000 Metern, der Barometerstand blieb fast absolut derselbe; 66 Liter Luft wurden durch die Absorptionsröhren gesaugt. Die Röhren wurden wohl verschlossen und unversehrt zurückgebracht und dann die absorbirte Kohlensäure in folgender Weise

bestimmt. Ein Trichterrohr wurde mittelst eines Korkes auf die Röhren gesetzt und verdünnte Schwefelsäure in kleinen Mengen hineingebracht. Die entwickelte Kohlensäure leitete man mit Hülfe eines Gasleitungsrohres in eine graduirte, mit Quecksilber gefüllte und in einer Quecksilberwanne umgestülpte Röhre. Schliesslich erhitzte man zum Sieden, um die letzten Spuren von Kohlensäure auszutreiben. Nachdem das Volum der in dem Eudiometer befindlichen Gasmenge bestimmt war, absorbirte man die Kohlensäure mit kaustischem Kali und bestimmte dieselbe aus der so erhaltenen Volumdifferenz. Die nöthigen Correcturen für Druck und Temperatur wurden auf's sorgfältigste berücksichtigt und die Ablesungen mit dem Kathetometer ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind:

Höhe des Ballons in Metern.	Kohlensäure in 10000 Vol. Luft bei 0° und 760 Millim.
800—900	2,40 Vol.
1000	3,00 Vol.

Die Differenz zwischen den beiden Bestimmungen ist nicht grösser als die von Bestimmungen auf der Erdoberfläche zu verschiedenen Zeiten.

Ueber die Ausfällung des Jods als Kupferjodür hat F. Mohr in dieser Zeitschrift 12, 366 eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher er eine durch Salmiak geklärte Kupferchlorürlösung als ein gutes Reagens auf Jod empfiehlt, dessen Empfindlichkeit etwas grösser sei als die einer Palladiumlösung. Gelegentlich einer Arbeit über den Jodgehalt von Süsswasserpflanzen hat H. Zenger*) sich auch mit der Nachweisung des Jodes beschäftigt und spricht sich dahin aus, dass die Ausfällung des Jods als Palladiumjodür der als Kupferjodür, was die Empfindlichkeit betrifft, weit vorzuziehen sei. Er erhielt nämlich in einem sehr verdünnten Aschenauszuge, selbst nach längerem Stehen, keinen Niederschlag von Kupferjodür; auf Zusatz von Palladiumsolution dagegen erfolgte in derselben Flüssigkeit sogleich ein Niederschlag. — Es ist hierzu übrigens zu bemerken, dass H. Zenger sich nicht des von Mohr vorgeschlagenen Fällungsmittels bediente, sondern einer Lösung von Kupfer- und Eisenvitriol. Wie schon E. Fleischer**) nachgewiesen hat, wirkt aber das bei Anwendung von Eisenvitriol entstehende Eisenoxydsalz lösend auf das Kupferjodür und es kann also sehr wohl dies der Grund sein, warum Zenger bei dem oben erwähnten Versuche keinen Niederschlag von Kupferjodür erhielt.

---

*) Arch. Pharm. 8, 137 (1875).

**) Dessen Titrirmethode als selbstständige quantitative Analyse p. 73.

Als Reagens auf Sulfocarbonate empfiehlt A. Mermet*) eine ammoniakalische Nickellösung und als Reagens auf Nickel Kaliumsulfocarbonat. Ich bemerke hierzu, dass schon Berzelius in der 3ten Auflage seines Lehrbuches vom Jahre 1835 das Verhalten des Kaliumsulfocarbonates gegen Nickelsalzlösungen anführt. Später hat C. D. Braun**) diesen Gegenstand eingehend studirt, die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction festgestellt und Kaliumsulfocarbonat als vorzügliches Reagens auf Nickel empfohlen. Seitdem ist die Reaction auch in die Lehrbücher der analytischen Chemie aufgenommen worden, vergl. z. B. R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse 14. Aufl. p. 141.

Ueber die Analyse von Gesteinsarten hat Fouqué***) Mittheilungen gemacht. Der Verfasser bezweckt namentlich die Trennung der einzelnen, eine Gesteinsart zusammensetzenden Mineralien und wendet dazu zwei Methoden an, eine mechanische und eine chemische. Das dem einen oder anderen Verfahren zu unterwerfende Gestein wird in nicht zu geringer Menge (etwa 1—2 Kilogramm) in ein Pulver von möglichst gleichmässiger Korngrösse verwandelt (die einzelnen Körner sollen einen Durchmesser von etwa $^1/_4$ Millimeter haben.)

Das mechanische Verfahren besteht in der Behandlung des Pulvers mit einem starken Elektromagneten, welcher alle eisenhaltigen Bestandtheile auszieht. Weist das hinterbleibende Pulver beim Betrachten unter der Loupe verschiedene deutlich charakterisirte Bestandtheile auf, so können dieselben eventuell durch Aussuchen unter der Loupe getrennt werden.

Das chemische Verfahren besteht in der Behandlung mit concentrirter Flusssäure. Verschiedene andere Forscher, namentlich Lechartier, haben sich bereits früher mehr oder weniger concentrirter Flusssäure bedient, um Amphibol- und Staurolithkrystalle für die Analyse zu reinigen.

Durch Behandeln der Laven von Santorin mit concentrirter Flusssäure bei nicht zu langer Einwirkung ist es dem Verfasser gelungen, die glasigen und feldspathigen Theile des Gesteins aufzulösen und als Rückstand ein Gemenge von Oxyden des Eisens und deutlich erkennbaren Krystallen von Pyroxen, Peridot und Titanit (sphène) zu erhalten. Durch Behandeln mit dem Elektromagneten liessen sich die Oxyde des Eisens

*) Compt. rend. **81**, 344.

) Diese Zeitschrift **7, 345.

***) Compt. rend. **76**, 1182.

leicht entfernen, Pyroxen und Peridot konnten dann vermöge ihres Farbenunterschiedes durch Aussuchen unter der Loupe getrennt werden. Es gelingt übrigens auch durch Behandlung mit schwacher Schwefelsäure oder Salpetersäure von geeigneter Concentration, den Peridot unter Zurücklassung des Pyroxens aufzulösen.

Ueber die optischen Eigenschaften der vier wichtigsten triklinischen Feldspathe und über ein Verfahren dieselben auf optischem Wege zu unterscheiden hat Des Cloiseaux*) interessante Mittheilungen gemacht, auf welche hier nur aufmerksam gemacht werden kann.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Reaction auf Blausäure. Nach Untersuchungen von C. Lea**) gibt eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammon, gemischt mit einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd auf Zusatz eines löslichen Cyanides einen purpurrothen oder in starker Verdünnung einen graurothen Niederschlag. Die Reaction soll so empfindlich sein, dass eine Cyankaliumlösung, welche nur $^1/_{5000}$ wasserfreie Blausäure enthält, noch eine sehr bestimmte Reaction gibt. Bedingung ist, dass die Uraneisenlösung vollständig neutral und so verdünnt ist, dass sie nahezu farblos erscheint. (1—2 Grain jedes Salzes zu $^1/_2$ Unze Wasser.) Zur Ausführung gibt man 2—3 Tropfen dieser gemischten Lösung in eine Porcellanschale und versetzt mit 1—2 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit derart, dass sich die Flüssigkeiten nur berühren, nicht mischen; an den Berührungspunkten wird man sodann die Reaction deutlich und schön eintreten sehen. Anstatt salpetersaurem Uran kann man auch salpetersaures Kobaltoxydul verwenden, doch kann die Farbe des letzteren der Empfindlichkeit der Reaction leicht hinderlich werden.

---

*) Ann. Chim. Phys. [5 sér.] **4**, 429 und Compt. rend. **80**, 364.

**) Aus Sill. Americ. Journ. durch Chem. Centralblatt 1875 p. 199.

Erkennung eines Alkoholgehaltes in Aether. Hierzu schlägt P. Stefanelli*) vor, den zu prüfenden Aether mit etwas Anilinviolett zu schütteln, wobei alkoholfreier Aether sich nicht färbt. $^1/_{100}$ Alkohol gibt bei nicht zu dünner Schicht noch eine deutliche Färbung. Nach einer Angabe von Pratesi kann Anilinroth zu gleichem Zwecke benutzt werden. Ein geringer Gehalt des Aethers an Wasser oder Essigsäure sei ohne Einfluss, aber man thue doch besser den Aether zuerst mit etwas entwässerter Pottasche zu schütteln. Das von Reghini d'Olleggio zu dieser Prüfung vorgeschlagene Jalappenharz sei auch bei geringem Alkoholgehalt des Aethers ebensowenig löslich wie in reinem Aether und fange erst bei hohem Alkoholgehalt des Aethers an sich in der Flüssigkeit zu lösen.

Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Alkohole und Alkoholradicale durch Farbenreactionen. Nach den Untersuchungen von V. Meyer und L. Locher**) geben die s. g. Nitrolsäuren und Pseudonitrate ein Mittel an die Hand, welches gestattet, die primären, secundären und tertiären Alkoholradicale durch sehr auffallende Farbenreactionen zu unterscheiden. Handelt es sich z. B. darum zu unterscheiden, ob ein Jodür $C_n H_{2n} + 1 J$ ein primäres, secundäres oder tertiäres Radical enthält, so braucht man dasselbe nur mit Silbernitrit zu destilliren und das Destillat mit Kali und salpetriger Säure zu behandeln. Erhält man hierbei eine Rothfärbung (Nitrolsäurebildung), so liegt sicher ein primäres, erhält man eine Blaufärbung, so liegt ebenso sicher ein secundäres Alkoholradical vor; das Ausbleiben einer jeden Färbung endlich beweist, dass das vorliegende Radical ein tertiäres ist.

Die Verf. haben gefunden, dass in der That eine Menge von 0,3—0,5 Grm. eines Jodürs $C_n H_{2n} + 1 J$ genügt, um mit aller Schärfe zu entscheiden, ob es der primären, secundären oder tertiären Reihe angehört. Bei den kohlenstoffärmeren Jodüren (Methyl bis Propylreihe) bei welchen die Umwandlung in Nitrokörper sehr glatt geht, genügen 0,3 Grm. zur Herstellung der charakteristischen Farbe vollkommen. Bei den kohlenstoffreicheren secundären und tertiären, bei welchen neben der Bildung des Nitrokörpers stets Abspaltung von Alkylenen (Butylen etc.) stattfindet, ist 0,5 Grm. und bei sehr kohlenstoffreichen 1 Grm. und mehr erforderlich. Der Versuch selbst wird wie folgt ausgeführt: In

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 8, 439.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 7, 1510.

ein Destillirkölbchen von wenigen CC. Inhalt mit seitlich angeblasenem etwa 4—5 Zoll langem Rohr bringt man eine kleine Menge trocknes Silbernitrit (das Doppelte vom Gewicht des Jodürs), das man mit seinem gleichen Volum feinen weissen Sandes innig verrieben hat. Man fügt nun das Jodür hinzu, wartet einige Augenblicke, bis die von lebhafter Wärmeentwicklung begleitete Reaction eingetreten ist, destillirt darauf über freiem Feuer ohne Kühler ab und fängt das Destillat in einem engen Proberöhrchen auf. Man erhält ein aus mehreren Tropfen bestehendes Destillat, welches die charakteristischen Reactionen mit grösster Schärfe zeigt.

3 Grm. $\mathrm{€H_3 J}$ wurden mit 0,6 Grm. $\mathrm{Ag N\Theta_2}$ destillirt und das aus 4 Tropfen bestehende Destillat mit circa dem 3fachen Volum einer Auflösung von Kaliumnitrit in concentrirter Kalilauge geschüttelt, die Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt und darauf verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Die ersten Tropfen bewirkten eine intensiv dunkelrothe Färbung. Durch weiteren Zusatz verschwand dieselbe und die farblose Flüssigkeit gab nun mit Kali versetzt, wieder die rothe Färbung, die sich durch abwechselnden Zusatz von Säure und Alkali beliebig oft aufheben und wiederherstellen liess.

0,3 Grm. Jodäthyl und normales Jodpropyl gaben dieselben Resultate. Vom primären Isobutyljodür waren 0,5 Grm. erforderlich.

Secundäre Reihe. 0,3 Grm. secundäres Jodpropyl ebenso behandelt, lieferte eine tiefblaue Farbe, die auf Zusatz von Kalilauge sich nicht veränderte. Durch Schütteln mit Chloroform wurde die wässrige Lösung entfärbt und das Chloroform sank als tiefblaue Schicht zu Boden. Brillanter noch fiel der Versuch mit 0,5 Grm. Isopropyljodid aus, hier konnte man die Abscheidung des blauen, halbfesten, beim Erkalten erstarrenden Propylpseudonitrols deutlich beobachten. 0,5 Grm. secundäres Jodbutyl aus Erythrit gaben unter Entwicklung von etwas Butylen genau dieselbe Reaction.

Tertiäre Reihe. 0,5 Grm. tertiäres Jodbutyl, dargestellt durch Einleiten von Isobutylen in rauchende Jodwasserstoffsäure und Reinigung des Productes durch Rectification, gaben mit 1 Grm. $\mathrm{Ag N\Theta_2}$ destillirt, unter Entwicklung von Isobutylen, ein durch etwas Jod gefärbtes Destillat. Dasselbe wurde mit der Kali-Kaliumnitritlösung geschüttelt, Schwefelsäure zugefügt und die durch ausgeschiedenes Jod sich dunkel färbende Lösung mit Kalilauge versetzt. Es wurde sofort eine farblose Lösung erhalten.

Die Verfasser fügen hinzu, dass man bei den kohlenstoffreicheren Verbindungen, da deren Nitroderivate, wie die Nitrobutane und das Nitropentan, nur schwach saure Eigenschaften besitzen, das Schütteln mit der Kali-Kaliumnitritlösung etwa eine Minute lang fortsetzen muss, während bei den ersten Gliedern, der Methyl-, Aethyl- und Propylreihe, das Destillat nur wenige Secunden mit der Lauge geschüttelt zu werden braucht. Da ferner die Umwandlung der Alkohole in Jodüre eine fast quantitativ glatte ist, und, wegen des hohen Atomgewichts des Jods, 0,5 Grm. Jodür sich meist aus einer viel kleineren Menge Alkohol bildet, so lässt sich leicht einsehen, mit welch' geringen Mengen eines Akohols man künftig im Stande sein wird, denselben mit Schärfe in Bezug auf seine Zugehörigkeit zu einer der drei Alkoholklassen zu charakterisiren. Ob andere Alkoholjodüre ausser der Reihe $C_n H_{2n} + 1 J$ die Reaction auch geben, ist vor der Hand nicht erwiesen. In der aromatischen Reihe ist die Reaction nicht anwendbar.

Zur Abscheidung der Aepfelsäure. Aepfelsaures Bleioxyd löst sich, zum Unterschied von den Bleisalzen der Oxalsäure, Citronensäure und Weinsäure, nach den Untersuchungen von F. A. Hartsen*), bei einer Temperatur von 50—70° C. in verdünnter Essigsäure in beträchtlicher Menge und scheidet sich, sobald man die Lösung langsam auf 30—40° C. erkalten lässt, krystallinisch in feinen Nadeln wieder aus, und zwar selbst dann noch, wenn auch die Lösung nicht ganz rein ist. Diese Thatsache bietet ein Mittel, nicht nur um die Aepfelsäure, die ihrer Zerfliesslichkeit wegen häufig andere Säuren am Krystallisiren verhindert, z. B. aus Pflanzenauszügen zu entfernen, sondern gestattet auch diese Säure rein darzustellen. Die Eigenschaft in Essigsäure löslich zu sein, theilt auch das agaricumsaure Bleioxyd, welches nach dem Erkalten der Lösung in schneeweissen, schön glänzenden Nadeln krystallisirt.

Reaction auf Codeïn. Widersprechend den Angaben der Pharm. germaniae hat K. Calmberg**) gefunden, dass zerriebenes Codeïn mit conc. Schwefelsäure eine hellrosarothe Farbe annimmt, welche auf Zusatz einer Spur festen Eisenchlorids nur sehr langsam ins Bläuliche oder richtiger Violett übergeht. Nimmt man statt festen Eisenchlorids, Liquor ferri sesquichlorati, so entsteht eine olivengrüne schmutzige Färbung, die erst nach mehreren Stunden violett erscheint. Nach längerem Stehen setzt

*) Chem. Centralblatt 1875 p. 194.

) Pharm. Centralhalle **16, 107.

sich jedoch in beiden Fällen ein bläulicher Niederschlag ab, während die überstehende Säure, gegen das Licht gehalten, violett bleibt. Bringt man Codeïn in einem Stücke in die in einem Cylinder befindliche Säure, so erfolgt erst nach $^1/_2$ Tage die Lösung, welche schwach hellbraun erscheint. Eine absolut farblose Lösung ist demnach nicht herzustellen. Die mit zerriebenem Codeïn hergestellte hellrothe Lösung nimmt von selbst nach Verlauf mehrerer Tage eine violette Farbe an. Am schnellsten bewerkstelligt man aber diese Reaction, wenn man das in Schwefelsäure gelöste Codeïn etwas erhitzt und dann mittelst eines Glasstabes einen Tropfen Liquor ferri sesquichlorati zusetzt. In Bezug auf die vorgeschriebene äusserst geringe Quantität der letzteren braucht man nicht so ängstlich zu sein; dieselbe darf dem Codeïn gleichkommen. Es entsteht in diesem Falle nach heftigem kurzem Aufschäumen sofort eine intensiv blaue, fast dem Ultramarin ähnliche Färbung.

Ueber den Asparagingehalt der Lupinen-Keimlinge. Ueber das Vorkommen von Asparagin in den Lupinen-Keimlingen haben E. Schulze und W. Umlauft*) Versuche angestellt. Keimpflanzen von Lupinus luteus wurden bei Lichtabschluss in destillirtem Wasser erzogen, bis sie eine Länge von 10—12 Cm. erreicht hatten. Wenn der ausgepresste Saft auf einem Uhrgläschen mit Alkohol vermischt wurde, so schieden sich nach einiger Zeit Asparagin-Krystalle aus. Die bei gelinder Wärme eingetrockneten Pflanzen zeigten in dem Gewebe des hypocotylen Gliedes kleine weisse Knollen, die unter der Lupe als aus Asparagin-Krystallen zusammengesetzt erschienen. Zur quantitativen Bestimmung wurde die Trockensubstanz der Keimpflanzen mit warmem Wasser vollständig extrahirt, der Auszug bis zum dünnen Syrup eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Nach 1—2 Tagen hatte sich das Asparagin fast vollständig in Krystallen ausgeschieden; der Rest wurde aus der Mutterlauge durch Versetzen mit Alkohol gewonnen.

2,089 Grm. Trockensubstanz der Keimpflanzen lieferten 0,3735 Grm. wasserfreies Asparagin = 17,9 %.

Weitere Bestimmungen wurden nach der von R. Sachsse**) vorgeschlagenen Methode ausgeführt. Der Extract aus 1,8543 Grm. Trockensubstanz gab nach dem Kochen mit Salzsäure im Azotometer 31,2 CC. Stickstoff; entsprechend 19,9 % Asparagin. Die nicht geringe Menge

*) Landwirthsch. Vers. Stationen 18, 1.
**) Diese Zeitschrift 12, 222.

von Stickstoff, welche ein solches Extract ohne mit Salzsäure gekocht zu sein, im Azotometer liefert, wurde selbstverständlich in Abzug gebracht.

Leucin, welches von Gorup-Besanez im Safte von Wickenkeimen neben Asparagin aufgefunden hat, konnten die Verfasser im Safte der Lupinen-Keimlinge bis jetzt nicht entdecken.

Ueber die Hofmann'schen Reactionen auf Monamine. Nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann*) sind es bekanntlich allein die primären Amine, welche beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung und Chloroform die Isonitrile liefern, und durch den betäubenden Geruch der letzteren leicht erkannt werden können. Was die Ausführung des Versuchs betrifft, so braucht man nicht mehr als einige Centigramm der Base in Alkohol zu lösen, die Lösung in einem Proberöhrchen mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung zu vermischen und sodann nach Zusatz einiger Tropfen Chloroform gelinde zu erwärmen; alsbald entwickeln sich unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit, die betäubenden Dämpfe des Isonitrils, die man gleichzeitig in der Nase und auf der Zunge spürt.

Die zweite Reaction beruht darauf, dass die Metallsalze der Sulfocarbaminsäure der Alkoholradicale, zumal bei Gegenwart eines Ueberschusses von Metalllösung, sich ohne alle Schwierigkeiten in Senföl und Schwefelmetall umsetzen.

$$\left.\begin{matrix}(\text{ЄS})'' \ \text{Є}_2\text{H}_5\ \text{NH} \\ \text{M}\end{matrix}\right\} \text{S} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_5 \\ (\text{ЄS})''\end{matrix}\right\} \text{N} + \left.\begin{matrix}\text{M} \\ \text{H}\end{matrix}\right\} \text{S}.$$

(Aethylsulfocarbaminsäure) (Aethylsenföl)

Zur Ausführung des Versuchs löst man einige Centigramme der Base in Alkohol, versetzt die Lösung mit etwa der gleichen Menge Schwefelkohlenstoff und verdampft einen Theil des Alkohols. Alsdann erhitzt man die rückständige Flüssigkeit, welche die sulfocarbaminsaure Base enthält, mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid. Augenblicklich entsteht, falls eine primäre Base vorliegt, der heftige Geruch des Senföls der Reihe.

Während nur die primären Amine die Isonitrilreaction gaben, glaubte Hofmann**) früher, dass die Senfölreaction sowohl den primären wie secundären Basen zukomme, mithin es also möglich sei durch Combination der Isonitril- und Senfölreaction ein primäres und secundäres Amin von

*) Ber. d. deutsch chem. Ges. z. Berlin 3, 767.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 3, 768.

einander zu unterscheiden. Diese Vermuthung hat sich nicht bestätigt, da nach Hofmann's*) neueren Untersuchungen beide Reactionen ausschliesslich den primären Monaminen angehören. Stellen sich bei der Untersuchung die beiden Reactionen ein, so weiss man sicher, dass ein primäres Monamin vorhanden ist; bleiben sie aus, so ist die Abwesenheit eines solchen nachgewiesen und es ist nunmehr noch weiter zu erforschen, ob die Base eine secundäre oder tertiäre ist.

Was die Empfindlichkeit der Isonitril- und Senfölreaction auf primäre Monamine anlangt, so ist dieselbe eine ausserordentlich grosse und es würde, wenn reine primäre Basen vorliegen, schwer sein zu entscheiden, welcher von beiden der Vorzug gebührt. Hat man es aber mit einer Mischung von Monaminen verschiedener Ordnung zu thun, so ist die Isonitril-Reaction zuverlässiger. Wer sich nicht mit der Darstellung der Senföle besonders beschäftigt hat, ist leicht geneigt einen Ueberschuss von Sublimatlösung zu der Lösung der alkylsulfocarbaminsauren Alkylamine zu setzen; in diesem Falle wird das Senföl selbst entschwefelt, es entsteht ein Cyansäureäther, welcher alsbald mit dem Wasser in geruchlosen Monalkylharnstoff und Kohlensäure zerfällt oder es wird das primäre Amin geradezu zurückgebildet. So kommt es, dass man aus einer Mischung von Monaminen, in welcher nur geringe Mengen des primären Amins vorhanden sind, des Oefteren kein Senföl erhält.

Verringert man aber in einem zweiten Versuche die Quantität des zugesetzten Quecksilberchlorids, so erscheint alsbald der Geruch des Senföls und bei der Destillation gehen Tropfen der Verbindung über. Man thut daher bei derartigen Versuchen wohl das alkylsulfocarbaminsaure Salz zunächst mit der geringsten Menge Sublimatlösung zu erhitzen. In zweifelhaften Fällen wird man nun sodann immer noch auf die Isonitrilreaction zurückgreifen, bei welcher ähnliche Schwierigkeiten nicht auftreten.

W. Weith**) hat durch weitere Versuche die Grenzen der Empfindlichkeit namentlich der Senfölreaction festzustellen gesucht. Alkoholische Aethylaminlösungen von bekanntem Gehalte wurden mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzt und nach mehrstündigem Stehen im Wasserbade eingedunstet. Um aus dem Rückstande (äthylsulfocarbaminsaures Aethylamin) das Senföl frei zu machen, wurde zur Abspaltung des Aethylamins und Schwefelwasserstoffs, statt wie gewöhnlich mit Quecksilberchlorid, mit Eisenchlorid erhitzt, um so der oben erwähnten Entschwefe-

*) A. a. O. 8, 108.
**) A. a. O. 8, 461.

lung des Senföls vorzubeugen. Bei Anwendung einer alkoholischen Lösung (1 CC.), welche nur 0,003 Grm. Aethylamin enthält, entwickelt sich dann noch ein intensiver Senfölgeruch, sogar als man nur $1^1/_2$ Milligrm. Aethylamin anwandte, war die Senfölreaction noch ganz deutlich.

Bei sehr kleinen Mengen scheint dem Verfasser der Senfölgeruch charakteristischer als der Geruch des Isonitrils zu sein. Liegt die Frage vor, ob eine flüchtige Base reines oder ein substituirtes Ammoniak sei, so lässt sich ebenfalls das Verhalten zu Schwefelkohlenstoff und Eisenchlorid vortheilhaft zur Entscheidung benutzen. Selbst sehr kleine Ammoniakmengen gaben unter denselben Bedingungen, unter denen Aminbasen Senföle liefern, die charakteristische Eisenrhodanidreaction. Eine alkoholische Lösung, welche 0,09 Milligrm. Ammoniak enthält, mit wenig Schwefelkohlenstoff versetzt, gab nach mehrstündigem Stehen und Eindunsten im Wasserbade auf Zusatz von Eisenchlorid noch sehr deutlich die bekannte blutrothe Färbung, bei Anwendung von 0,00005 Grm. Ammoniak war die Rothfärbung durch Eisenchlorid noch eben deutlich bemerkbar. Es dürfte diese Reaction, die zwar nicht so empfindlich ist, wie die bekannte Nessler'sche, immerhin in vielen Fällen sich zur Nachweisung des freien Ammoniaks empfehlen.

Ueber die reducirende Wirkung von Zucker und Harnsäure in der Kälte. J. Seegen*) bestätigt, dass eine an Zucker ziemlich reiche Lösung auch in der Kälte die Fehling'sche Lösung reducirt, allein diese Fähigkeit hört ganz auf, wenn der Zucker nur in kleineren Mengen vorhanden ist. Verfasser hat gefunden, dass eine wässerige Zuckerlösung, welche 0,1 % Zucker enthält, in der Kälte eine kaum bemerkenswerthe Reduction hervorbringt, und dass eine wässrige Zuckerlösung, welche 0,05 % Zucker enthält, in der Kälte gar nicht mehr reducirt. Ein künstlich dargestellter Zuckerharn von 0,1 % Zuckergehalt, bewirkte in der Kälte eine sehr schwache Entfärbung der Kupferlösung ohne Ausscheidung. Die durch Kohle filtrirte $^1/_{10}$ procentige Zuckerharnlösung ist in der Kälte vollständig wirkungslos, während sie in der Wärme die eclatanteste Ausscheidung von Kupferoxydul hervorruft. Versuche mit reinen Harnsäurelösungen zeigten dem Verfasser, dass reiche Harnsäurelösungen bis 0,5 % gleichfalls sehr rasch verändernd auf die Fehling'sche Lösung in der Kälte einwirken. Diese wird vollständig entfärbt und es scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der an der Luft nach längerer

*) Centralblatt f. d. med. Wissenschaften 1875 p. 323.

Zeit grün wird. Soviel ist sicher, dass auch Harnsäure in der Kälte nicht wirkungslos ist, und sehr leichte Entfärbungen der Fehling'schen Lösung dürften auch auf diese zu beziehen sein. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass dieser Controlversuch, Reduction der Fehling'schen Lösung in der Kälte, zur Unterscheidung von Zucker und Harnsäure unverwerthbar ist, wenn es sich um die Ermittelung kleiner Zuckermengen handelt.

Ueber das Vorkommen eines diastatischen und peptonbildenden Ferments in den Wickensamen. v. Gorup-Besanez*) hat in dem Wickensamen ein durch Glycerin extrahirbares Ferment nachgewiesen, welches sehr energisch Amylum in Zucker und Fibrin in Pepton verwandelt. Die Isolirung geschah nach der Methode von Hüfner. Die fein gestossenen Wickensamen wurden mit Alkohol von 96 % übergossen, 48 Stunden lang stehen gelassen, sodann vom Alkohol abfiltrirt und bei gelinder Wärme getrocknet. Darauf wurden dieselben mit syrupdickem Glycerin tüchtig durchgearbeitet und das Glycerin 36—48 Stunden lang einwirken gelassen. Sodann wurde colirt, der Rückstand gelinde ausgepresst und die vereinigten Lösungen tropfenweise in ein in hohen Cylindern befindliches Gemisch von 8 Th. Alkohol und 1 Th. Aether eingetragen. Jeder Tropfen bildete sofort einen Ring, welcher sich beim Passiren der Alkoholschicht allmählich trübte und in Gestalt eines flockigen Niederschlags zu Boden senkte. Der Niederschlag wurde 2—3 Tage unter Alkohol liegen gelassen, wobei er immer dichter und harziger wurde, sodann abfiltrirt und zur weiteren Reinigung, nachdem er mit Alkohol gewaschen, abermals mit Glycerin behandelt. Der grösste Theil löste sich; der Rückstand zeigte alle Reactionen der Eiweisskörper. Aus der Glycerinlösung wurde das Ferment wieder wie oben gefällt und so in Gestalt eines schön weissen, körnigen Niederschlags erhalten, welcher sich auf dem Filter bald grau färbte und beim Trocknen sich in eine hornartige, durchscheinende Masse verwandelte. Das so erhaltene Ferment war stickstoff- und schwefelhaltig, hinterliess ziemlich viel Asche und war in Wasser und Glycerin löslich. Einige Tropfen der wässrigen Lösung zu dünnem Stärkekleister gesetzt, verwandelten innerhalb 2—3 Stunden erhebliche Mengen von Amylum bei 20—30° C. in Zucker.

Schneeweisses Blutfibrin wurde nach der Grünhagen'schen Methode mit höchst verdünnter Salzsäure von 2 p. m. Säuregehalt zu glasartiger

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin **7**, 1478.

Gallerte aufquellen gelassen und etwas davon mit der gleichen Salzsäure und ein paar Tropfen der Fermentlösung versetzt. Schon nach wenigen Minuten bei Zimmertemperatur, verschwanden die Conturen der Fibrinflocken. Das Ganze wurde homogen und verwandelte sich in eine schwach opalisirende Flüssigkeit. Nach 1—2 Stunden war der grösste Theil gelöst. Die filtrirten Lösungen gaben alle Reactionen der Peptone in vollkommener Schärfe. Die Lösungen wurden nicht gefällt durch verdünnte Mineralsäuren, Kupfersulfat und Eisenchlorid und blieben beim Stehen völlig klar, gefällt dagegen durch Sublimat (nach der Neutralisation), durch Quecksilberoxyd- und oxydulsalz, mit Ammon versetztes Bleiacetat, Silbernitrat und durch Gerbsäure. Blutlaugensalz bewirkte in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung nur eine Trübung. Mit Kupferoxyd und Kali gaben sie eine prachtvoll blaue Lösung. Mit dem Millon'schen Reagens gekocht, rothe Färbung, mit Salpetersäure gekocht, färbten sie sich gelb. Alkohol erzeugte nur in grossem Ueberschusse flockige Fällung.

Aufgequollenes Fibrin mit 2%iger Salzsäure allein behandelt, hatte sich nach mehrstündiger Einwirkung äusserlich wenig verändert und seine flockige, halb opake Beschaffenheit nicht verloren.

Ueber das specifische Gewicht des Cholesterins. C. Méhu*) hat durch directe Versuche nachgewiesen. dass das Cholesterin nicht, wie man früher annahm, leichter ist, wie Wasser, sondern das specifische Gewicht 1,046 besitzt.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Elementaranalyse. Nach Untersuchungen von S. W. Johnson und G. W. Hawes**) kann man das zweifach chromsaure Kali mit Vortheil an Stelle des chromsauren Bleioxyds bei Verbrennungen organischer Körper verwenden. Zu diesem Zwecke wird das käufliche saure chromsaure Kali zunächst umkrystallisirt, sodann geschmolzen und in entsprechenden Verhältnissen mit frisch ausgeglühtem Porcellanthon gemischt. In den meisten Fällen genügte eine Mischung von 40% sauren chromsauren

*) Pharm. Zeitschrift f. Russland 14, 33.

**) Sill. Americ. Journ. 7, 465.

Kalis mit 60 % Thon und nur bei der Verbrennung von Graphit musste eine Mischung mit 55 % Chromat verwendet werden.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung einiger Amide mittelst salpetriger Säure. R. Sachsse und W. Kormann*) bedienen sich zur annähernden quantitativen Bestimmung der Amide in Pflanzenextracten einer Lösung von salpetrigsaurem Natron und des nachstehend beschriebenen und abgebildeten Apparates.

A in Fig. 10 auf Taf. III ist ein etwa 50—60 CC. fassender Cylinder, welcher durch einen Kautschukstopfen verschlossen wird. Letzterer hat 3 Durchbohrungen, durch welche zwei mit Glashähnen versehene Trichterröhren a und b und ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr c hindurchgeht, das fernerhin mittelst eines Kautschukschlauches mit dem umgebogenen Glasröhrchen d in Verbindung steht. In den Cylinder A bringt man etwa 6 CC. einer conc. Lösung vom salpetrigsaurem Kali und verdünnt diese mit Wasser so weit, dass die Flüssigkeit etwa 10—12 CC. beträgt. Zur Bereitung der Lösung des $KN\Theta_2$ löst man das käufliche Salz, welches viel CO_2 enthält, in wenig Wasser und leitet in diese Lösung salpetrige Säure, aus Amylum und Salpetersäure entwickelt. Man dampft dann etwas ein und lässt die Lauge von dem ausgeschiedenen Salpeter abtropfen. Sobald man den Cylinder mit der Lösung beschickt hat, füllt man den unteren Theil der Trichterröhren soweit mit Wasser an, dass dieses noch etwas oberhalb der Glashähne, etwa bei e steht, schliesst diese und setzt den Stopfen auf den Cylinder. Es kommt nun zunächst darauf an, aus dem Cylinder die Luft vollständig zu entfernen. Die Art, wie dies geschieht, macht zunächst die Beschreibung von Fig. 11 auf Taf. III nöthig. In dieser ist B ein erhöht stehender, etwa 2 Liter fassender Kolben, in welchem nach Art der Spritzflaschen 2 Glasröhren eingefügt sind. Das längere derselben, das Spritzrohr ist mit einem Quetschhahn verschliessbar. Der Kolben B wird mit einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol gefüllt und über den einen Schenkel des Spritzrohrs eine etwa 40—50 CC. fassende, in $^1/_5$ CC. getheilte Messröhre gestülpt, welche oben mit einem Glashahn F verschliessbar ist. Ueber die Spitze des Messrohrs ist ein Kaukschukschlauch g gezogen. Um die Messröhre mit Eisenvitriollösung zu füllen, hat man nur nöthig in den Kolben B so lange Luft einzu-

*) Landwirthsch. Vers. Stationen 17, 321.

blasen, bis Messrohr und Wanne gefüllt sind; die Füllung der ersteren bewirkt man durch Saugen an g und nachheriges Schliessen von f.

Man füllt nun eine der Trichterröhren a von Fig. 10 mit verdünnter Schwefelsäure an. Da dieselbe bis dahin nur bis e mit Wasser gefüllt war, so fangen sich in dem engeren Theil des Rohrs leicht einige Luftblasen, die man mit einem Platindraht zu entfernen hat. Man legt dann das Röhrchen d in die pneumatische Wanne, so dass die in dieser befindliche Eisenvitriollösung den Inhalt des Cylinders A von der Luft absperrt. Durch vorsichtiges Oeffnen des Glashahns lässt man nun die verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen zu der Lösung des $KNΘ_2$ tropfen. Hierdurch wird salpetrige Säure frei, welche durch Zerfallen Stickoxyd liefert, das die Luft aus dem Cylinder A verdrängt. Will man nun prüfen, ob dieses Ziel erreicht ist, so führt man das Röhrchen d unter die mit Eisenvitriollösung gefüllte Messröhre und lässt darin 5—10 CC. aufsteigen. Sobald dieses geschehen, zieht man d wieder aus der Messröhre und öffnet den Quetschhahn des Spritzrohrs. Die Vitriollösung tritt springbrunnenartig aus und absorbirt den gasförmigen Inhalt der Messröhre vollständig, wenn er nur aus Stickoxyd besteht, unvollständig, wenn er noch durch Luft verunreinigt ist. Ist letzteres der Fall, so muss man mit der Zersetzung des salpetrigsauren Kalis fortfahren, bis endlich alle Luft ausgetrieben ist, was jedoch nur bis auf einen Rückstand von etwa 0,1 CC. in Praxi zu erreichen ist. Durch Summirung dieser kleinen Rückstände bei der nachfolgenden Operation kommt ein constanter Fehler zu Stande, welcher im Durchschnitt 1 CC. beträgt.

Jetzt schreitet man zur Ausführung der Bestimmung. Die abgewogene in etwas Wasser gelöste Substanz wird in das zweite Trichterrohr b eingefüllt. Man schiebt darauf wieder das Röhrchen d unter die gefüllte Messröhre und lässt dann die Lösung der Substanz in das Zersetzungsgefäss einfliessen, doch darf hierbei selbstverständlich das Niveau der Lösung nicht bis unterhalb des Glashahns sinken, vielmehr schliesst man denselben, sobald das Niveau etwas oberhalb, etwa wieder bei e angekommen ist. Man füllt dann dieselbe Trichterröhre nochmals mit Wasser und lässt auch dieses einfliessen, bis es bei e angekommen.

Im Cylinder A beginnt nun eine lebhafte Entwicklung von Gas, theils von Stickstoff, theils von Stickoxyd, welches in das Messrohr eintritt und dasselbe sehr bald füllen würde, wenn man es nicht durch Oeffnen des Quetschhahns am Spritzrohr in der Hand hätte, fortwährend neue Eisenvitriollösung in das Innere des Messrohrs gelangen zu lassen.

Letztere absorbirt das Stickoxyd so kräftig, dass auch bei sehr lebhafter Gasentwicklung ein Ueberfüllen des Messrohrs nicht zu befürchten ist. Sollte die Entwicklung zu langsam werden, so lässt man durch Oeffnen des Glashahns am Trichterrohr a etwas Schwefelsäure nachfliessen, jeder Tropfen derselben bewirkt eine momentane Blaufärbung. Zum Schluss lässt man noch soviel Schwefelsäure hinzutreten, dass die ganze Flüssigkeit schwach blau gefärbt erscheint, zum Zeichen, dass überschüssige salpetrige Säure darin aufgelöst ist. Um nun das in dem Cylinder A bleibende Gasvolumen noch in die Messröhre überzuführen, füllt man das Trichterrohr b nochmals mit $H_2\Theta$ und lässt dieses durch Oeffnen des Glashahns solange vorsichtig einfliessen, bis die Flüssigkeit nicht allein den Cylinder A, sondern auch die aus diesem in die Messröhre führenden Röhren vollständig erfüllt. Dann zieht man das Röhrchen d unter der Messröhre hervor, und lässt in diese noch so lange Eisenvitriol eintreten, bis alle Absorption aufhört.

Um das Gas messen zu können, schliesst man den Quetschhahn des Spritzrohrs und zieht denjenigen Theil desselben, welcher in den Kolben B einmündet, aus dem Kautschukschlauch heraus, so dass selbstverständlich immer noch der unter die Messröhre mündende Theil des Rohrs durch Kautschukschlauch und Quetschhahn geschlossen bleibt. Die Messröhre bringt man sodann mit Hülfe eines kleinen Schälchens in einen tieferen Cylinder, welcher ein vollständiges Einsenken der Röhre gestattet. Hierauf zieht man das Spritzrohr aus dem Messrohr heraus. Es ist nun noch nöthig, den Inhalt des Messrohrs auf Kohlensäure mittelst Natronlauge zu prüfen. Dies ist allerdings ein Uebelstand, weil sich dadurch natürlich ein dicker Niederschlag von Eisenoxyduloxyd bildet. Um nicht zuviel hiervon zu erhalten, hebe man wenigstens die Messröhre vor dem Einspritzen der Natronlauge noch einmal aus dem Cylinder heraus, und ersetze die stark eisenhaltige Flüssigkeit durch reines Wasser. Nach der Prüfung mit Kalilauge senkt man schliesslich die Messröhre in den Cylinder soweit ein, dass äusseres und inneres Niveau gleich steht, liest ab und reducirt das gefundene Volum auf 0°. Die Eisenvitriollösung kann mindestens dreimal gebraucht werden, ehe ihr Absorptionsvermögen zu schwach wird.

Zur Controle dieser Methode wurden Bestimmungen mit Asparagin, Leucin und Tyrosin ausgeführt und mit allen befriedigende Resultate erhalten.

Asparagin zersetzt sich nach diesem Verfahren nach der Geichung:

$$2(C_4H_8N_2O_3) + H_2O + N_2O_3 = 2(C_4H_6O_5) + 2NH_3 + 4N,$$

so dass 28 G. Th. Stickstoff 150 G. Th. krystallisirtem Asparagin $C_4H_8N_2O_3, H_2O$ entsprechen.

Leucin gibt Stickstoff entsprechend:

$$2(C_6H_{13}NO_2) + N_2O_3 = 2(C_6H_{12}O_3) + H_2O + 4N,$$

so dass 28 G. Th. Stickstoff 131 G. Th. Leucin entsprechen.

Tyrosin endlich zersetzt sich entsprechend:

$$2(C_9H_{11}NO_3) + N_2O_3 = 2(C_9H_{10}O_4)\,(?) + H_2O + 4N,$$

so dass 28 G. Th. Stickstoff auf 181 G. Th. Tyrosin kommen.

Nur mit dem Harnstoff erhält man keine glatten Resultate. Dieselben entsprechen theils der Gleichung:

$$CH_4N_2O + N_2O_3 = CO_2 + 4N + 2H_2O, \text{ theils}$$

$$2(CH_4N_2O) + N_2O_3 = (NH_4)_2CO_3 + 4N + CO_2,$$

theils Mittelwerthen.

Da endlich, wie bereits oben bemerkt, bei dem ganzen Verfahren ein constanter, sehr nahe um + 1 CC. schwankender Fehler auftritt, so glauben die Verfasser berechtigt zu sein, die direct erhaltenen Zahlen um den Werth dieses Fehlers zu corrigiren, wodurch die erhaltenen Werthe allerdings sehr befriedigend ausfallen.

Ein vereinfachtes Verfahren, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns mit unterbromigsaurem Natron zu bestimmen. F. Plehn*) hat gefunden, dass die Menge der zur Bestimmung des Harnstoffs nach Hüfner's Methode nothwendigen bromirten Lauge in einem constanten Verhältniss zu der Menge des vorhandenen Harnstoffs steht, falls man die Anfertigung derselben möglichst genau nach der Knop'schen Vorschrift macht. Da man ferner in dem Aufhören der Entwicklung von Gasblasen, welche die Zersetzung des Harnstoffs hervorbringt, einen genauen und scharfen Indicator des Endpunktes der Reaction besitzt, so kann man mit grosser Sicherheit die Menge der verbrauchten Lauge erkennen. Zu diesem Zwecke titrirt man mit der genau nach Vorschrift bereiteten Lauge in gewöhnlicher Weise in die Harnstofflösung. Die geringste, noch eintretende Gasentwicklung lässt sich bei tropfenweisem Einfliessen der Titerflüssigkeit, besonders wenn man die Lösung gegen das Lampenlicht hält, genau erkennen. Jeder weitere, nach Aufhören derselben hinzugefügte Tropfen verräth sich durch er-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 8, 582.

neute Gasbildung bei Zusatz eines weiteren Tropfens Harnstofflösung, wodurch man jederzeit eine Controle der Beendigung der Reaction in Händen hat. Den absorbirten resp. mechanisch in der Flüssigkeit zurückgehaltenen Stickstoff, vertreibt man am besten, wenn man während des Titrirens etwas reine Natronlauge der Harnstofflösung zusetzt und letztere nach jedem Zusatz von Titerflüssigkeit tüchtig umschüttelt. Auf diese Weise wurden von einer Lauge, welche genau 5 CC. Brom auf 50 Natronlauge von 40 % enthielt, 4,1 CC. für 0,1 Grm. Harnstoff verbraucht. Durch entsprechenden Wasserzusatz lässt sich der Titer auf 5 resp. 10 CC. für 0,1 Grm. Harnstoff stellen. Verfasser hat ferner gefunden, dass man schon nach 24 Stunden mehr Lauge für die gleiche Menge von Harnstoff verbraucht.

Um unbelästigt von den Bromdämpfen die Lauge anfertigen zu können, hat Verfasser einen Apparat construirt, welcher aus einer Bürette und einem darüber geblasenen kugeligen Recipienten besteht. Letzterer, zur Aufnahme des Broms bestimmt, ist sowohl gegen die Bürette als gegen einen Trichter, in welchen er oben ausmündet, durch Hähne verschlossen. In dem obersten Theil der Bürette befindet sich ein kleines, aufwärts gebogenes Capillarröhrchen mit aufgeschliffenem Hut, um die Druckdifferenzen ausgleichen zu können.

Bei mittlerer Temperatur bereitet, kann die Zusammensetzung der Lauge als constant angesehen werden.

Ein Uebelstand der Methode liegt in der ungleichartigen Beschaffenheit des käuflichen Broms, dessen spec. Gew. bekanntlich innerhalb gewisser enger Grenzen schwankt. Der dadurch entstandene Fehler ist leicht zu vermeiden, wenn man das Zersetzungsvermögen der unterbromigsauren Natronlauge, so oft man neu bezogenes Brom anwendet, zuerst durch einige Versuche feststellt.

Der Fehler, welcher mit verschiedenen Bromsorten erhalten wurde, betrug im Maximo 0,3 CC. auf 0,1 Grm. Harnstoff, entsprechend 5 % Harnstoff.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Wann ist eine Waare als verfälscht zu betrachten? Die Verfälschung der Lebensmittel sowohl als auch der Droguen hat in England nachgerade solche Dimensionen angenommen, dass sich die Regierung genöthigt sah, energische Maassregeln dagegen zu ergreifen. Vor Allem wurden öffentliche Chemiker (public analysts) angestellt, mit der Aufgabe Lebensmittel und Droguen zu untersuchen und vorkommende Verfälschungen zur Anzeige zu bringen. Diese öffentlichen Chemiker haben zur Förderung ihrer Wirksamkeit und zur Wahrung ihrer Standesinteressen einen Verein gegründet, dessen erste Aufgabe es natürlich sein musste, ein Einverständniss darüber zu erzielen, in welchem Falle eine Waare als verfälscht zu betrachten sei. Mit der Bearbeitung dieser Frage wurde eine besondere Commission betraut, deren Vorschläge in einer Sitzung des Vereins mitgetheilt, discutirt und schliesslich mit einigen unwesentlichen Aenderungen angenommen wurden. Auf diese Weise kam folgende «Definition einer verfälschten Waare» *) zu Stande, deren Mittheilung auch den Lesern dieser Zeitschrift von Interesse sein wird.

Eine Waare ist als verfälscht zu betrachten:

A. Im Falle ein Nahrungsmittel oder Getränk vorliegt:

1. Wenn sie einen Bestandtheil enthält, welcher der Gesundheit des Consumenten nachtheilig sein kann.
2. Wenn sie eine Substanz enthält, welche ihr Gewicht, ihr Volum oder ihre Stärke merklich erhöht oder ihr einen scheinbaren Werth verleiht, es sei denn, dass die Anwesenheit dieser Substanz durch das Einsammeln oder die Darstellung der Waare nothwendigerweise bedingt ist, oder dass dieselbe zur Conservirung nöthig ist, oder dass ihre Anwesenheit beim Verkauf angegeben wird.
3. Wenn ein Hauptbestandtheil ganz oder theilweise fehlt, es sei denn, dass das Fehlen desselben beim Verkauf angegeben wird.

*) Chem. News **31**, 59.

4. Wenn sie nachgemacht ist oder unter dem Namen einer anderen Waare verkauft wird.

B. Im Falle es sich um eine Drogue handelt:

1. Wenn sie unter einem in der britischen Pharmacopoea enthaltenen Namen zu medicinischen Zwecken verkauft wird und in Bezug auf Stärke und Reinheit den Anforderungen des genannten Werkes nicht entspricht.
2. Wenn sie unter einem nicht in der britischen Pharmacopoea enthaltenen Namen verkauft wird und eine wesentlich andere Beschaffenheit besitzt, als sie in anerkannten Werken über Pharmakognosie beschrieben ist oder, als sie der Bezeichnung entspricht, unter der sie verkauft wird.

Bezüglich einiger Waaren sind Grenzwerthe hinsichtlich des Gehaltes festgestellt worden, nämlich:

Milch soll nicht unter 9,0 Gewichtsprocente an festen Bestandtheilen mit Ausnahme des Fettes und nicht weniger als 2,5 Procent Butterfett enthalten.

Abgerahmte Milch soll nicht weniger als 9,0 Gewichtsprocente an festen Bestandtheilen mit Ausnahme des Fettes enthalten.

Butter soll nicht weniger als 80,0 Procent Butterfett enthalten.

Thee soll nicht mehr als 8,0 Procent Mineralbestandtheile, berechnet auf den bei 100° C. getrockneten Thee enthalten und davon sollen wenigstens 3,0 Procent in Wasser löslich sein. Der Thee, in dem Zustand, in welchem er verkauft wird, soll wenigstens 30,0 Procent Extract liefern.

Cacao soll wenigstens 20 Procent Cacao-Butter enthalten.

Essig soll nicht weniger als 3,0 Procent Essigsäure enthalten.

Ueber die Erkennung einer Verfälschung des Traubenweines mit Obstwein. Nach E. Sonnex*) unterscheidet sich der Traubenwein sehr wesentlich vom Aepfel- und Birnwein durch die Bindungsform des in denselben vorhandenen Kalis. Im Traubenwein ist fast alles Kali als Weinstein enthalten, so dass die daneben noch vorhandene Quantität von Kali bei Ueberführung in Weinstein niemals eine ebenso grosse Menge des genannten Salzes liefert, wie die, welche bereits ursprünglich im Wein vorhanden war. Im Aepfel- und Birnwein dagegen ist der Gehalt an Kali ebenso beträchtlich wie im Traubenweine, ja oft noch höher,

*) Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 12, 338.

aber das Kali ist nicht in Form von Weinstein, sondern in Form von äpfelsaurem und essigsaurem Kali vorhanden.

Auf diese Verschiedenheit gründet der Verfasser ein Verfahren zur Ermittelung einer Beimengung von Obstwein (Aepfel- oder Birnwein) zum Traubenwein, welches darauf beruht, dass man einerseits die Menge des in dem Wein fertig gebildeten Weinsteins ermittelt, andererseits alles vorhandene Kali in Weinstein überführt und die nun im Wein vorhandene Menge Weinstein bestimmt. Bei unvermischten Traubenweinen darf die im zweiten Falle erhaltene Zahl nie bis auf das Doppelte der zuerst erhaltenen anwachsen. Zur Ausführung der Prüfung verfährt man folgendermaassen:

a) 100 Grm. des filtrirten Weines werden zur Extractconsistenz eingedampft; nach völligem Erkalten filtrirt man auf ein tarirtes Filter ab, wäscht mit einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsaurem Kali aus und wägt den auf dem Filter gesammelten Weinstein nach dem Trocknen bei 100°.*)

b) 100 Grm. des filtrirten Weines werden mit 1 Grm. sauren weinsauren Natrons versetzt und weiter behandelt wie oben.

Als Belege für die Anwendbarkeit seiner Methode theilt der Verfasser folgende Bestimmungen mit:

1. Je 100 Grm. reinen Traubenweines lieferten
   bei Versuch a . . . 0,40 Grm. Weinstein
   bei Versuch b . . . 0,70 « «
2. Je 100 Grm. Obstwein lieferten
   bei Versuch a . . . 0,00 Grm. Weinstein
   bei Versuch b . . . 0,80 « «
3. Je 100 Grm. einer Mischung aus gleichen Theilen Traubenwein und Obstwein lieferten
   bei Versuch a . . . 0,20 Grm. Weinstein
   bei Versuch b . . . 0,75 « «
4. Je 100 Grm. einer Mischung aus $^1/_4$ Obstwein und $^3/_4$ Traubenwein lieferten
   bei Versuch a . . . 0,30 Grm. Weinstein
   bei Versuch b . . . 0,725 « «

*) Der so erhaltene Weinstein ist nicht ganz rein, er enthält namentlich noch Kalk; es ist aber für praktische Zwecke nach dem Verfasser meist unnöthig denselben zu reinigen.

Der Verfasser ist der Ansicht, dass man mittelst seines Verfahrens eine Beimischung von $^1/_3$ Obstwein zum Traubenwein stets mit vollkommener Sicherheit nachzuweisen im Stande sei.*)

J. Brun**) erklärt das von Sonnex vorgeschlagene Verfahren für unzuverlässig und zwar aus folgenden Gründen.

Weisser Wein hinterlässt beim Abdampfen ausser Weinstein noch andere unlösliche Körper, namentlich kurz nach der Lese. Man kann deshalb die Gewichtszunahme des bei 100^0 getrockneten Filters nicht schlechthin als «Weinstein» bezeichnen.

Die in den Weinen enthaltenen Mengen von Weinstein sind sehr verschieden je nach dem Alter der Weine. Es lässt sich daher kein normaler Durchschnittsgehalt an Weinstein feststellen der als Basis für die Vergleichung mit dem Aepfelwein dienen kann.***)

Verdampft man Aepfelwein mit saurem weinsaurem Natron, so erhält man nicht immer Krystalle von Weinstein. Die Doppelzersetzung gelingt vielmehr häufig nicht, weil der Weinstein in der organische Materien enthaltenden Flüssigkeit viel leichter löslich ist als in Wasser.

Ueber die Analyse der Pottasche hat G. C. Wittstein†) seine Erfahrungen mitgetheilt. Ich muss mich mit dem Hinweis auf die Originalabhandlung begnügen, da dieselbe nichts wesentlich neues enthält.

Zur Prüfung der Salzsäure auf schweflige und arsenige Säure. A. Hilger††) theilt seine Erfahrungen über diesen Gegenstand mit. Um zunächst zu erkennen, ob eine von den beiden Verunreinigungen zugegen sein kann, hat der Verfasser eine Prüfung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium sehr geeignet gefunden. Die Lösung von Jod in Jodkalium wird bekanntlich sowohl durch schweflige Säure als auch durch arsenige Säure entfärbt unter Bildung von Jodwasserstoff und Schwefel- oder Arsensäure, wie dies folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$SO_2 + J + HO = HJ + SO_3$$
$$AsO_3 + 2\,J + 2\,HO = AsO_5 + 2\,HJ.$$

*) Bezüglich anderer Methoden zur Ermittelung einer Verfälschung des Traubenweines mit Obstwein vergl. diese Zeitschrift **10**, 231 und **11**, 337.

) Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. **12, 331.

***) Der Gehalt an Weinstein ist nach Brun's Angaben so wechselnd, dass man bei der Bestimmung des Weinsteins oft grössere Differenzen zwischen jungem und altem Wein, als zwischen Wein und Aepfelwein erhält.

†) Zeitschr. d. österr. Apotheker-Vereins **13**, 129.

††) Arch. Pharm. **8**, 393 (1875).

Der Verfasser empfiehlt folgendermaassen zu operiren:

2 — 3 CC. der zu prüfenden Salzsäure werden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und nun mit Jodlösung (am besten Hundertstel-Normal-Jodlösung) versetzt. Tritt Entfärbung ein, so ist entweder schweflige oder arsenige Säure vorhanden. Man fährt mit dem Zusatz der Jodlösung fort, bis ein Ueberschuss von Jod vorhanden ist, was an der Färbung oder mittelst Stärkekleisters erkannt werden kann, und führt nun die bekannte auf Entwickelung von Arsenwasserstoff beruhende Probe auf Arsen mit derselben Flüssigkeit aus. Man bringt sie dazu in ein Glaskölbchen, verschliesst dasselbe lose mittelst eines Korkes, in welchem ein mit salpetersaurem Silberoxyd getränkter Papierstreifen eingeklemmt ist und wirft einige Stücke chemisch reinen Zinkes hinein. Tritt keine Schwarzfärbung des Silberpapieres ein, so war die Entfärbung der Jodlösung durch schweflige Säure veranlasst. Im Falle man Arsen gefunden hat, muss man noch auf schweflige Säure prüfen. Es geschieht dies, nach des Verfassers Vorschlag, auf folgende Weise. Eine kleine Menge der zu prüfenden Säure wird mit der zweifachen Menge Wassers verdünnt und mit Chlorbaryumlösung versetzt und zwar, bei Gegenwart von Schwefelsäure, im Ueberschusse. Ein etwaiger Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wird abfiltrirt und das klare Filtrat mit Jodlösung bis zur schwach röthlichen Färbung versetzt. War schweflige Säure vorhanden, so entsteht nun eine weisse Fällung von schwefelsaurem Baryt, veranlasst durch die aus der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure.

Zur Auffindung von Blei in Verzinnungen empfiehlt Fordos*) ein einfaches Verfahren, welches bei vorsichtiger Ausführung die demselben unterworfenen Gefässe nicht unbrauchbar macht. Nachdem man die Oberfläche gereinigt, bringt man auf eine möglichst dicke Stelle der Verzinnung mit Hülfe eines Glasröhrchens oder Glasstäbchens einen Tropfen Salpetersäure. Die Säure greift schon in der Kälte das Metall an, unter Bildung von Zinnoxyd und eventuell salpetersaurem Bleioxyd. Nach einigen Minuten erwärmt man gelinde, um die Reaction zu beendigen und die letzten Spuren der Säure zu verjagen.**) Nach dem Erkalten bringt man mittelst eines Glasstabes oder Glasröhrchens ein wenig einer fünfprocentigen Jodkaliumlösung auf den durch die Einwirkung der Salpeter-

*) Bull. de la Société chim. de Paris **23**, 346 und Compt. rend. **80**, 794.

**) Man kann natürlich auch gleich nach dem Auftragen der Säure erwärmen.

säure hervorgebrachten pulvrigen Flecken. Das Jodkalium wirkt nicht auf das Zinnoxyd ein, wohl aber auf das salpetersaure Bleioxyd unter Bildung von gelbem Jodblei. Diese Prüfungsweise ist sehr empfindlich und zeigt die Gegenwart selbst sehr kleiner Mengen von Blei an. Bei einer Verzinnung mit einem Bleigehalt von 1 % erhielt der Verfasser eine deutliche Gelbfärbung. Je grösser der Bleigehalt des Zinns ist, desto stärker ist natürlich die Gelbfärbung. Bekommt man nur eine schwach gelbliche oder graugelbliche Färbung, so darf man nicht auf absichtliches Versetzen des Zinns mit Blei schliessen, da auch das reinste Zinn des Handels oft Spuren von Blei enthält.

Aehnlich wie Fordos verfährt auch Bobierre*) zur Prüfung von Verzinnungen auf Blei, nur wendet er statt Salpetersäure Eisessig an.

Eine colorimetrische Methode zur annähernden Bestimmung des Eisens hat T. T. Morrell**) angegeben. Dieselbe eignet sich namentlich dazu, Eisenerze für den Hochofen auszusuchen, und beruht auf der mehr oder weniger starken, durch freigemachtes Jod erzeugten Färbung, welche bei der Reduction von Eisenchlorid durch Jodkalium entsteht.

Man löst 0,10 Grm. oder mehr von dem Erze in Salzsäure, filtrirt in eine Proberöhre, stumpft die freie Säure nahezu mit Kali ab, oxydirt etwa vorhandenes Eisenchlorür mit übermangansaurem Kali, erhitzt zur Zerstörung des überschüssig angewandten Permanganates, lässt erkalten, setzt einige Krystalle von Jodkalium hinzu, verschliesst die Röhre, erwärmt kurze Zeit gelinde und vergleicht nach dem Erkalten die Farbe der Flüssigkeit mit einer Scala von Normalfarblösungen (wie sie J. B. Britton zur colorimetrischen Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs im Gusseisen und Stahl benutzt***) oder mit einer solchen Scala von gefärbten Glasstreifen.

Es ist zweckmässig zu jeder Probe ein und dieselbe Quantität Jodkalium zu verwenden und die Farbenscala durch Versuche mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt von Zeit zu Zeit zu controliren. Kleine Mengen von Chorcalcium, Chlormagnesium, Chlormangan und Chloraluminium wirkend nicht störend.

Bei sorgfältiger Ausführung erhält man nach des Verfassers Angabe Resultate, welche höchstens Differenzen von 1 Procent zeigen.

---

*) Compt. rend. 80, 961.

**) Am. Chemist 4, 287 (1874).

***) Vergl. diese Zeitschrift 10, 245.

Zur Unterscheidung des Petrol-Benzins und des Steinkohlenbenzins lässt sich das von Pusch*) beobachtete verschiedene Verhalten dieser Körper gegen Jod benutzen. In ein Proberöhrchen bringt man einige Cubikcentimeter der zu prüfenden Flüssigkeit und dazu ein kleines Krystallblättchen Jod und schüttelt um. In Steinkohlenbenzin löst sich das Jod mit violettrother, im Petrolbenzin mit himbeerrother Farbe. In einem Gemisch aus beiden Benzinen löst sich das Jod ebenfalls, die Farbe ist dann ein Gemisch aus Violettroth und Himbeerroth, letztere Farbe prävalirt jedoch stets so, dass der geringste Zusatz von Petrolbenzin zum Steinkohlenbenzin auf diese Weise erkannt werden kann.

Für die Analyse von Glycerinsorten empfehlen Champion und Pellet**) folgendes Verfahren.

Qualitative Untersuchung. Das Glycerin wird mit seinem doppelten Gewicht Wasser versetzt und dann geprüft:

1) mit basisch essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig). Entsteht dadurch ein reichlicher, sich rasch absetzender Niederschlag, so ist das Glycerin so unrein, dass es zu verschiedenen Zwecken, namentlich auch zur Fabrikation des Nitroglycerins nicht verwandt werden kann.***)

2) mit oxalsaurem Ammon auf Kalk. Das durch Verseifung mittelst Kalk aus den Fetten gewonnene Glycerin enthält meist wechselnde Mengen von ölsaurem Kalk.

Die Farbe des Glycerins bietet durchaus keinen richtigen Maassstab für die Beurtheilung seiner Reinheit. Es muss von neutraler Reaction gegen Pflanzenfarben sein.

Die angegebenen Prüfungen reichen aus, wenn man es mit rohen oder mehr oder weniger gereinigten, aber nicht verfälschten Glycerinen zu thun hat; denn nach den Untersuchungen der Verfasser werden sämmtliche Verunreinigungen (mit Ausnahme des Kalkes) wie sie in normalem Glycerin vorkommen oder welche durch eine Veränderung des Glycerins während der Fabrikation entstehen durch Bleiessig gefällt.

Eine Verfälschung mit Traubenzucker erkennt man am besten mittelst Fehling'scher Lösung.

---

*) Pharm. Centralh. **16**, 130.

) Monit. scientif. [3] **8, 1033.

***) Von solcher Beschaffenheit ist meistens dasjenige Glycerin, welches durch Behandlung der Fette mit Schwefelsäure erhalten worden ist. Seine Verunreinigungen rühren her von der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Fette selbst oder deren Verunreinigungen bei hoher Temperatur (etwa 110° C.).

Soll ein Glycerin zur Fabrikation von Dynamit verwandt werden, so ist es zweckmässig einige Gramme Nitroglycerin aus einer Probe desselben darzustellen, um zu sehen, ob es keine zu grosse Menge von Verunreinigungen enthält. *)

Quantitative Untersuchung. Dieselbe umfasst die Bestimmung des Wassers, der beigemengten organischen Substanzen, des Kalkes und des Glycerins. Zur Ermittlung des Wassergehaltes bedienen sich die Verfasser der Bestimmung des specifischen Gewichtes und geben nachstehende Tabelle über die Wassermengen, welche Glycerine von verschiedenem spec. Gew. bei 15 ° C. enthalten. **)

Spec. Gew.	Grade des Baumé'schen Aräometers.	Wassergehalt in Procenten.	Spec. Gew.	Grade des Baumé'schen Aräometers.	Wassergehalt in Procenten.
1,2640	31,2	0,0	1,2350	28,6	11,0
1,2625	31,0	0,5	1,2335	28,4	11,5
1,2612	30,9	1,0	1,2322	28,3	12,0
1,2600	30,8	1,5	1,2307	28,2	12,5
1,2585	30,7	2,0	1,2295	28,0	13,0
1,2572	30,6	2,5	1,2280	27,8	13,5
1,2560	30,4	3,0	1,2270	27,7	14,0
1,2545	30,3	3,5	1,2255	27,6	14,5
1,2532	30,2	4,0	1,2242	27,4	15,0
1,2520	30,1	4,5	1,2230	27,3	15,5
1,2505	30,0	5,0	1,2217	27,2	16,0
1,2490	29,9	5,5	1,2202	27,0	16,5
1,2480	29,8	6,0	1,2190	26,9	17,0
1,2465	29,7	6,5	1,2177	26,8	17,5
1,2455	29,6	7,0	1,2165	26,7	18,0
1,2440	29,5	7,5	1,2150	26,5	18,5
1,2427	29,3	8,0	1,2137	26,4	19,0
1,2412	29,2	8,5	1,2125	26,3	19,5
1,2400	29,0	9,0	1,2112	26,2	20,0
1,2390	28,9	9,5	1,2100	26,0	20,5
1,2375	28,8	10,0	1,2085	25,9	21,0
1,2362	28,7	10,5			

*) Unreines Nitroglycerin ist milchig und vereinigt sich schwierig. Selbst durch wiederholtes Waschen lässt sich nicht alle anhängende Säure entfernen und die sonst genügende Filtration über Kochsalz reicht zur Entwässerung nicht hin.

**) Die in der nachstehenden Tabelle enthaltenen, auf neuen Bestimmungen der Verfasser beruhenden Zahlen weichen etwas ab von denen, welche A. Vogel, W. Fuchs, H. Schweikert, Fabian, A. Metz angeben, vergl. diese Zeitschrift 6, 476; 8, 512 u. 9, 503.

Zur Bestimmung der fremden organischen Substanzen fällt man 50 Grm. Glycerin, welche vorher mit Wasser verdünnt worden sind, mit Bleiessig im Ueberschuss, sammelt den Niederschlag auf einem tarirten Filter, wäscht, trocknet und wägt ihn. Hierauf glüht man Filter sammt Niederschlag, zieht den Rückstand mit Salpetersäure aus und bestimmt das in dieser Lösung enthaltene Bleioxyd durch Abscheidung als schwefelsaures Bleioxyd in bekannter Weise. Zieht man das Bleioxyd von dem Gewicht des Bleiessig-Niederschlages ab, so erhält man die Menge der fremden organischen Materie. Letztere beträgt selten über 1—1,5 Procent.

Die Bestimmung des Kalkes wird auf bekannte Weise mit oxalsaurem Ammon ausgeführt. *)

Eine directe Bestimmung des Glycerins endlich, lässt sich in der Weise bewerkstelligen, dass man dasselbe in Nitroglycerin überführt und das erhaltene Nitroglycerin wägt; es kann dies jedoch nur bei einem Glycerin geschehen, welches nur wenig Verunreinigungen enthält. **) Nach den Angaben der Verfasser erhält man aus 100 Grm. reinen wasserfreien Glycerins 194 Grm. Nitroglycerin, wenn man folgendermassen verfährt. ***)

30 Grm. Glycerin werden mit 250 Grm. einer Mischung aus 1 Th. farbloser rauchender Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure von 66° B. behandelt und das erhaltene Nitroglycerin nach dem Waschen mittelst Filtrirens durch Kochsalz getrocknet und gewogen. Während der Einwirkung des Säuregemisches auf das Glycerin darf die Temperatur 30° nicht übersteigen.

Zur Analyse der Dynamitsorten. Die verschiedenen Nitroglycerinpräparate — Dynamit, Lithofracteur, Dualin —, welche jetzt im Handel vorkommen, bestehen bekanntlich aus einer porösen Substanz, welche eine gewisse Menge Sprengöl aufgesogen hat und dasselbe so fest bindet, dass es selbst durch starken Druck nicht herausgepresst wird. Vom chemischen Gesichtspunkte aus lassen sich dieselben eintheilen in Nitroglycerinpräparate mit indifferenten Zusätzen (namentlich Kieselguhr, ferner manche

---

*) Für die Verwendung in der Pharmacie ist kalkhaltiges Glycerin ungeeignet; für die Verarbeitung zu Nitroglycerin hat ein geringer Kalkgehalt des Glycerins keine wesentlichen Nachtheile.

**) Vergl. das bei der qualitativen Prüfung in dieser Beziehung Gesagte.

***) Der Theorie nach müssten bei völliger Ueberführung in Trinitroglycerin aus 100 Grm. Glycerin 246,74 Grm. Trinitroglycerin erhalten werden; operirt man anders als die Verfasser vorschreiben, so wird auch eine andere Ausbeute an Nitroglycerin erhalten.

Thonsorten etc.) und solche mit wirksamen Zusätzen (neben einem indifferenten Aufsaugemittel, oder auch ohne ein solches, noch Holzkohle. Harz, Schwefel, Salpeter etc. enthaltend.)

Bei den Sprengmitteln, welche mit indifferenten, in Aether unlöslichen Zusätzen hergestellt sind, bietet die Bestimmung des Nitroglycerins keine Schwierigkeiten dar. H. Schwarz*) empfiehlt, eine gewogene Menge der Substanz mit wasserfreiem Aether zu extrahiren, den Aetherauszug in einer gewogenen Platinschale bei gelinder Wärme zu verdampfen und zu wägen. Der auf einem tarirten Filter gesammelte Rückstand kann dann ebenfalls gewogen und eventuell nach bekannten Methoden weiter auf seine Bestandtheile untersucht werden. Desselben Verfahrens bedienen sich auch Champion und Pellet.**) Sie verwenden zu einem Versuche etwa 30 Grm. Substanz.

Die mit wirksamen Zusätzen bereiteten Sprengmittel (Lithofracteur, Dualin etc.) bieten dann bei der Bestimmung des Nitroglycerins einige Schwierigkeiten dar, wenn sie Bestandtheile, welche nebst dem Nitroglycerin in den Aetherauszug übergehen, also namentlich Harz, enthalten. Für den letzteren Fall, also zur Trennung des Harzes vom Nitroglycerin empfehlen Champion und Pellet (a. a. O.) folgendes Verfahren. Man löst den gewogenen, durch Verdampfen des Aetherauszuges erhaltenen Rückstand wieder in Aether, giesst diese Flüssigkeit in eine kochende Lösung von 20 Grm. krystallisirten kohlensauren Natrons in 500 CC. destillirten Wassers und schüttelt um; das Harz wird gelöst während das Nitroglycerin sich abscheidet. Man decantirt die überstehende, das Harz enthaltende Lösung und fügt die Waschwasser hinzu, dann versetzt man nach und nach mit Salzsäure bis zum Vorwalten, wodurch das Harz gefällt wird. Man sammelt dasselbe auf einem tarirten Filter, trocknet und wägt es. Zieht man das Gewicht des Harzes von dem des durch Verdampfen des Aetherauszuges erhaltenen Rückstandes ab, so ergibt sich die Menge des Nitroglycerins. Will man dasselbe direct durch Wägung bestimmen, so muss es zuvor mittelst Filtrirens durch Kochsalz entwässert werden.

Ueber die Werthbestimmung des Graphites. Handelt es sich nur um die Ermittelung des Kohlenstoffgehaltes in einem Graphite, so bedient man sich entweder der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoff-

*) Dingler's pol. Journ. **205**, 429.

) Monit. scientif. [3] **3, 1036.

strom, oder mit chromsaurem Bleioxyd oder aber — wie dies im hiesigen Laboratorium geschieht — der Verbrennung auf nassem Wege mit Chromsäure und Schwefelsäure. Für technische Zwecke hinreichend genau ist auch die Methode, welche Berthier zur Bestimmung des Heizwerthes der Brennmaterialien angewandt und welche Schwarz*) zur Werthbestimmung der Graphitsorten empfohlen hat — Schmelzen der Substanz mit Bleiglätte, welche natürlich kein metallisches Blei enthalten darf, und Wägen des erhaltenen Bleiregulus.

Häufig sollen aber im Graphit, ausser dem Kohlenstoff, auch die übrigen Bestandtheile quantitativ ermittelt werden. Um diesen Zweck durch eine einzige Analyse, also mit Umgehung der erwähnten «Bleiarbeit» zu erreichen, empfiehlt G. C. Wittstein**) folgendes Verfahren.

1 Grm. des fein gepulverten Graphites wird zur schwachen Rothgluth erhitzt und der dadurch entstandene Gewichtsverlust als Wasser in Rechnung gebracht. Hierauf reibt man den Rückstand mit 3 Grm. eines Gemenges von gleichen Aequivalenten kohlensauren Kalis und kohlensauren Natrons innig zusammen, schüttet das Ganze in einen Platintiegel, legt auf die Oberfläche des Pulvers 1 Grm. Kalihydrat (oder Natronhydrat) und erhitzt langsam bis zum Glühen. Die Masse kommt dabei in's Schmelzen, bläht sich auf und bildet oben eine Kruste, welche von Zeit zu Zeit mit einem starken Platindrathe hinuntergestossen werden muss. Nach halbstündigem Schmelzen lässt man erkalten, weicht die Masse mit Wasser auf, erwärmt den Brei $^1/_4$ Stunde lang bis fast zum Kochen, filtrirt, wäscht gut aus und stellt die gesammte Flüssigkeit bei Seite.***)

Der mit Wasser ausgelaugte Filterinhalt wird getrocknet in ein Kölbchen gethan, die Asche des Filters, an dem Spuren der Substanz haften geblieben sind, hinzu gefügt und etwa 3 Grm. Salzsäure von 1,12

*) Diese Zeitschsift 3, 215.

**) Dingler's pol. Journ. 216, 45.

***) Das Schmelzen mit den Alkalien bezweckt die vollständige Aufschliessung der an und für sich in Säuren unlöslichen Beimengungen wie Thon und Quarz. Ob die Thonerde dabei ganz oder theilweise oder gar nicht in die alkalische Lauge übergeht, ist gleichgültig, weil sie bei der nachfolgenden Behandlung mit Salzsäure jedenfalls gelöst wird. Die Kieselsäure dagegen sollte vollständig in Lösung gehen; es konnte dies in Anbetracht der verwendeten Beschickung auch zuversichtlich erwartet werden, und doch ist es dem Verfasser nicht ganz gelungen. Eine zweite Schmelzung des Rückstandes würde demselben den kleinen Rückhalt von Kieselsäure ohne Zweifel entziehen, aber es ergab sich im weiteren Verlaufe der Arbeit, dass dieser Umweg nicht nöthig sei.

spec. Gew. eingegossen. Nach einigen Minuten bemerkt man eine schwache Gelatinirung des Kolbeninhaltes, herrührend von der Zersetzung des noch gegenwärtigen kleinen Rückstandes von Kieselsäure oder vielmehr Alkalisilicat, welcher durch das Waschen mit Wasser sich nicht wegnehmen liess. Wenn man jedoch noch ein wenig Salzsäure hinzutropft, so verschwindet die Gallerte wieder und die Kieselsäure bleibt dann gelöst. Nach etwa einstündiger Digestion verdünnt man mit Wasser, filtrirt, wäscht aus und hat jetzt den reinen graphitischen Kohlenstoff auf dem Filter, welcher nach dem Trocknen und schwachen Glühen gewogen wird.*)

Das saure Filtrat vereinigt man mit dem oben erhaltenen alkalischen, setzt noch so viel Salzsäure hinzu, dass die Mischung stark sauer reagirt, verdunstet zur Trockne und ermittelt Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd etc. in bekannter Weise.

Schliesslich theilt Wittstein noch die Resultate der nach dem beschriebenen Verfahren ausgeführten Analysen zweier Graphitsorten mit.

Es wurden erhalten in Procenten:

	I.	II.
C	58,04	68,20
$Si O_2$	13,10	5,33
$Al_2 O_3$	10,70	6,11
$Fe_2 O_3$	2,74	2,20
Ca O	0,05	0,03
Mg O	Spur	Spur
aq.	1,82	5,60
Verlust (C)	13,55	12,53
	100,00	100,00

Sämmtlicher Kohlenstoff betrug also in I 71,59 % in II 80,73 %.

Aus diesen beiden Analysen ergibt sich klar, dass bei dem Wittstein'schen Verfahren der Graphitanalyse von einer directen Bestimmung des Kohlenstoffes gar keine Rede sein kann, vielmehr nur von einer Differenzbestimmung. In Analyse I sind $^4/_5$ des vorhandenen Kohlenstoffs

*) Dass der Graphit selbst bei dem Glühen mit den Alkalien nicht unangegriffen bleiben würde, war vorauszusehen und bestätigte sich durch das anhaltend starke Aufblähen der Masse. Der dadurch entstehende Verlust an Kohlenstoff ist aber auf das Resultat der Analyse, nach Wittstein's Ansicht in so fern ohne wesentlichen Einfluss, als alle übrigen Bestandtheile durch Wägen bestimmbar sind, der schliesslich sich ergebende Verlust daher als Kohlenstoff angenommen und dem erhaltenen Kohlenstoffe zuaddirt werden kann.

durch Wägung, das andere 5tel aus dem Verluste bestimmt, in Analyse II $^5/_6$ des vorhandenen Kohlenstoffes durch Wägung, $^1/_6$ aus dem Verluste. Es erscheint deshalb ganz überflüssig die nach Wittstein's Methode erhaltene Hauptmenge des Kohlenstoffes zu wägen; man wird vielmehr, wenn man sich nicht damit begnügen will, den Kohlenstoff überhaupt aus der Differenz zu bestimmen, in einer besonderen Portion eine Kohlenstoffbestimmung nach einer der bewährten Methoden auszuführen haben.

Bezüglich der Kohlenstoffbestimmung im Graphit macht Joh. Stingl*) gelegentlich einer Arbeit über den Graphit darauf aufmerksam, dass die Bestimmung nach Art der Elementaranalyse stets der aus dem Glühverluste vorzuziehen sei. Letztere Methode involvirt immer Fehler, wenn die Graphite kohlensauren Kalk, Schwefeleisen und Eisenoxydhydrat als Aschenbestandtheile enthalten, was sehr häufig der Fall ist. Welche Differenzen man im Kohlenstoffgehalte bekommen kann, je nachdem man die gebildete Kohlensäure wägt oder den Kohlenstoff aus der Differenz bestimmt, zeigen folgende, vom Verfasser mitgetheilte Beispiele:

1) Graphit aus Soda-Rohlauge gab:

	Glühverlust:	Direct bestimmt:
C =	81,08 Proc.	79,7 Proc.

Die Asche war nach dem Verbrennen des Graphits blutroth und enthielt Eisenoxydul.

2) Graphit von Kallwang im Paltenthale in Steiermark gab:

	Aus d. Differenz:	Direct bestimmt:
C =	43,6 Proc.	41,97 Proc.

Dieser Graphit enthielt 6,4 Proc. kohlensauren Kalk.

3) Graphit von St. Lorensen in Steiermark gab:

	Aus d. Differenz:	Direct bestimmt;
C =	68,6 Proc.	69,1 Proc.

Dieser Graphit enthielt 2,10 Proc. Kupferkies.

Ueber Klärung der Schlämmwasser bei Bodenanalysen. Die bei geringen Geschwindigkeiten abgeschlämmten feinen Theile des Bodens setzen sich in reinem Wasser schwer und nur langsam ab, so dass man für gewöhnlich diesen Theil aus der Differenz bestimmt. Es ist jedoch wünschenswerth, denselben zur Controle der Analyse auch wägen zu können. Alex. Müller schlägt einen Zusatz von Ammoniakseife vor,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin **6**, 391.

um die Klärung zu bewirken. Fr. Schulze empfiehlt zu gleichem Zwecke anderthalbfach kohlensaures Ammon. Nach Mittheilungen von Ernst Laufer*) führen beide Methoden zu keinem günstigen Resultate. Der Verfasser räth dagegen, die Schlämmwasser einfach in geräumigen flachen Schalen zu erwärmen, worauf die schwebenden Theile sich auf den Boden festsetzen, so dass das darüber stehende Wasser bis auf weniges abgehebert werden kann. Sollte das abgeheberte Wasser noch nicht klar sein, so wiederholt man das Erwärmen und erhält, nach den Angaben des Verfassers in verhältnissmässig kurzer Zeit sehr befriedigende Resultate.

Zur Prüfung der Salpetersäure auf Jod. Jod kann in der Salpetersäure entweder in freiem Zustande oder als Jodsäure vorhanden sein. Nach der Pharmacopöe prüft man auf freies Jod durch Schütteln der verdünnten Säure mit Chloroform, auf Jodsäure in gleicher Weise nach vorheriger Reduction derselben mit Schwefelwasserstoff. A. Hilger**) verwendet, wie dies jetzt fast allgemein üblich ist, statt des Chloroforms Schwefelkohlenstoff. Da bei unvorsichtiger Ausführung der Reduction mit Schwefelwasserstoff ein Gehalt an Jodsäure leicht übersehen werden kann,***) so räth der Verfasser statt des Schwefelwasserstoffes etwas geraspeltes Zinn anzuwenden. Durch die Einwirkung des Zinns auf die Salpetersäure tritt Stickoxyd oder salpetrige Säure auf, welche beide die Jodsäure sehr energisch reduciren. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaction.

Ueber die Prüfung der Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff hat Sarrazin†) seine Erfahrungen mitgetheilt.

Die Pharmacopoea germanica verlangt von der officinellen Phosphorsäure: «mit Schwefelwasserstoff gesättigt, darf sie sich in einem verschlossenen Gefässe nach einem längeren Zeitraum nicht trüben.»

Da bei der Sättigung der Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff die Luft nicht vollständig fern gehalten ist, so wird es auch nicht glücken eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Phosphorsäure zu erhalten, die sich nicht nach Verlauf einiger Stunden trübt. Wenn aber eine

---

*) Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen **18**, 61.

) Arch. Pharm. **8, 391 (1875).

***) Das durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Jod wird durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel in Jodwasserstoff übergeführt.

†) Arch. d. Pharm. (Dritte Reihe) **4**, **441**.

Trübung die Säure mangelhaft erscheinen lässt, so ist dies doch wohl so auszulegen, dass kein Metall, namentlich kein Arsen darin enthalten sein darf.

Verfasser stellte nun folgende Versuche an: Er leitete über eine Stunde lang in 100 Grm. concentrirter officineller Phosphorsäure unter Erwärmung gewaschenes Schwefelwasserstoffgas, brachte den nach zweitägigem Stehen gebildeten Niederschlag, der mit Hülfe von chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt und wieder entchlort war, in den Marsh'schen Apparat, konnte jedoch keinen Metallspiegel erhalten. Auch durch Glühen des durch gleiche Behandlung einer neuen Portion Phosphorsäure erhaltenen Schwefelniederschlags mit kohlensaurem Natron und Cyankalium in einer verengten Glasröhre wurde kein Metallspiegel erhalten.*)

Die Trübung war also nicht durch Arsen veranlasst, konnte aber, wie Verfasser aus der Farbe schloss, auch nicht durch ein anderes Metall bedingt sein.

Um zu erfahren, ob sich verdünnte, kalte Phosphorsäure vielleicht anders gegen Schwefelwasserstoff verhalte, stellte der Verfasser noch folgende Versuche an:

1) Zunächst wurden nochmals 100 Grm. der concentrirten officinellen Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

2) 20 CC. Säure mit 80 CC. Wasser verdünnt und ebenfalls gesättigt.

3) 20 CC. Säure mit 80 CC. frisch bereiteten Schwefelwasserstoff-Wassers vermischt.

4) 20 CC. Säure (die vordem schon dreimal mit Schwefelwasserstoff behandelt gewesen) mit 80 CC. Wasser verdünnt, darauf gesättigt.

5) 20 CC. Säure (die vordem schon dreimal mit Schwefelwasserstoff behandelt worden) mit 80 CC. Schwefelwasserstoff-Wasser vermischt.

Die diese 5 Proben enthaltenden Fläschchen wurden sofort gut verschlossen. Sämmtliche Proben hatten sich nach einigen Stunden vollständig getrübt. Die Trübung wurde in der concentrirten Säure rascher, schon nach einer Stunde sichtbar, blieb nicht so weiss und setzte sich leichter ab, als bei den andern vier verdünnten Proben, die nach einigen Tagen noch milchig weiss und ohne Absatz waren. Die beiden Proben, die vor dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff durch Wasser verdünnt waren, trübten sich am langsamsten.

---

*) Der zweite Versuch kann, wegen der grossen Menge vorhandenen Schwefels, als entscheidend für die An- oder Abwesenheit von Arsen nicht angesehen werden. (H. F.)

Nach diesen Versuchen wäre es wünschenswerth, wenn die Pharmacopoea die Phosphorsäure vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff zu verdünnen vorgeschrieben und dabei auf die eintretende Schwefelabscheidung Rücksicht genommen hätte.

Zur Prüfung des Zimmtkassienöls des Handels auf eine Verfälschung mit fetten und fremden flüchtigen Oelen, Harzöl etc. gibt man nach H. Hager*) in einen graduirten Probircylinder gleiche Raumtheile von dem Zimmtkassienöle und von Petroleumäther, schüttelt und lässt absitzen. Das reine Oel gibt an den Petroleumäther bei mittlerer Temperatur höchstens 2 % seines Volums, bei 5—10° C. gar nichts ab.

Benzol (Steinkohlenbenzin) löst vom Zimmtkassienöl auch nur geringe Mengen, jedoch mehr als Petroleumäther, dagegen gibt Petrolbenzin mit dem Oele eine trübe, nach einem halben Tage klare Mischung. Die Angabe der Pharmacopoea germanica, dass das Zimmtkassienöl in jedem Verhältnisse in 90procentigem Alkohol löslich sei, scheint nur auf ein altes Oel Bezug zu haben, denn ein aus Macao direct in des Verfassers Hände gelangtes Zimmtkassienöl gab mit $1\frac{1}{2}$ Volum Alkohol eine klare Mischung, mit mehr Alkohol eine trübe.

Zum Nachweise von Curcuma in Rhabarber und gelbem Senf hat Maisch, wie in dieser Zeitschrift **11**, 348 berichtet wurde, eine Methode empfohlen, welche auf der Anwendung von Boraxlösung und Salzsäure beruht. W. L. Howie**) hat sich neuerdings mit demselben Gegenstand beschäftigt und gefunden, dass die Prüfung in der von Maisch angegebenen Weise nicht immer sicher ist, weil es oft schwer hält die rothbraune Farbe in Gegenwart der tiefgelben des Rhabarbers zu erkennen. Er schlägt deshalb zur Erreichung grösserer Sicherheit die folgende Art der Ausführung der Probe vor.

Numerirte, etwa 3 Quadratzoll grosse Stückchen weissen Filtrirpapiers werden auf eine Glasplatte gelegt und in eine Ecke derselben etwa 30 Centigramm der zu prüfenden Rhabarberpulver, möglichst aufgehäuft, gebracht; mit einem Stück Papier wird platt gedrückt und in die Mitte des Häufchens vorsichtig Chloroform getröpfelt, so dass es langsam nach der Peripherie durchzieht, die löslichen Theile aufnimmt und sich etwa einen Zoll um das Pulver ausbreitet. Es ist Sorgfalt darauf zu verwenden, dass das Chloroform nicht Theile des Pulvers mitreisst, weil

*) Pharm. Centralhalle **16**, 131.

) American. Journal of Pharmacy [4 ser.] **4, 16.

dadurch die Schärfe der Prüfung beeinträchtigt wird. Nach dem Trocknen findet sich ein mehr oder minder intensiv gelber Flecken rings um das Pulver. Bei echtem, hellgefärbtem, ostindischem Rhabarber ist der Flecken kaum wahrnehmbar; billigere und dunklere Sorten geben schön gelbe Flecken, während die englischen hellgelben Pulver dunklere Flecken geben wie die dunkelsten ostindischen. Ist Curcuma darin enthalten, so ist der Flecken auch schön gelb.

Auf den Theil des Papiers, über welchen sich das Chloroform ausgebreitet hat, bringt man eine ganz kleine Menge Borax und zwar auf die am dunkelsten gefärbte Stelle und lässt dann mittelst eines Glasstäbchens einen Tropfen Salzsäure über den Borax fliessen. Ist Curcuma vorhanden, so entsteht in wenigen Secunden ein deutliches Roth, das durch Kalilauge in Schwarz oder Schwarzgrün verwandelt wird, während bei echtem Rhabarber, ausser einer geringen Bleichung, keine Farbenveränderung eintritt. Durch einen Tropfen Kalilauge wird der gelbe Fleck des Curcuma mehr oder weniger stark braun gefärbt, während bei reinem Rhabarber eine prachtvoll purpurröthliche Färbung entsteht.

Für feine Untersuchungen ist eine gesättigte Lösung von Borsäure dem Boraxpulver vorzuziehen. Nach dem Verfasser kann man auf diese Weise noch einen Gehalt von 0,05 Procent Curcuma im Rhabarber erkennen.

Zur Prüfung der Marantastärke (Arrow-Root). In dieser Zeitschrift 2, 217 wurde über ein von J. F. Albers empfohlenes Verfahren berichtet, welches auch die Pharmacopöe adoptirt hat. Nach der Pharmacopöe soll die Marantastärke mit zehn Theilen einer Mischung aus 2 Theilen Salzsäure (von 1,12 spec. Gew.) und 1 Theil Wasser nach 10 Minuten langem Schütteln keine Gallerte bilden. K. Calmberg*) hat verschiedene Proben Marantastärke, die er für durchaus echt halten musste, nach diesem Verfahren geprüft und gefunden, dass sich alle mehr oder weniger rasch in Schleim verwandelten. Es muss also hier ein Irrthum vorliegen. Jedenfalls hält der Verfasser die mikroskopische Prüfung für sicherer. Dieselbe ist nach seiner Ansicht auch für sich allein schon ausreichend, da die eigenthümliche Schichtenbildung der Körnchen keinen Zweifel aufkommen lässt.

Durch die Mittheilung Calmberg's wurde Ed. Schaer**) veran-

---

*) Arch. Pharm. 8, 352 (1875).

**) Arch. Pharm. 4, 97 (1875).

lasst, das Verhalten der Marantastärke zu Salzsäure einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen.

Bei einigen vorläufigen Versuchen wurde zunächst festgestellt, dass es in der That, in vollkommener Uebereinstimmung mit den Versuchen Calmbergs, durchaus nicht schwer fällt, aus verschiedenen Apotheken und Droguerieen Arrow-Root zu beschaffen, welches sich bei mikroskopischer Prüfung unzweifelhaft als Marantastärke charakterisirt, aber mit Salzsäure im Sinne der Pharmacopöe behandelt, sehr rasch eine vollständige fast durchscheinende Gallerte (ohne Kraut- oder Bohnengeruch) liefert, ebenso wie es andererseits leicht gelingt, Proben zu erhalten, die, gleichfalls als echt erkannt, sich sehr genau nach den Angaben der Pharmacopöe verhalten, d. h. bei 10 Minuten langem Agitiren mit Salzsäure sich nicht verdicken und auch bei längerer Einwirkung in der Kälte (15° C.) nur spärlich gelöst werden.

Diese mit früheren gelegentlichen Beobachtungen des Verfassers übereinstimmenden Erfahrungen veranlassten eine eingehendere Versuchsreihe mit 13 Stärke-Arten, worunter 11 Proben von Arrow-Root, welche theilweise der pharmakognostischen Sammlung des Eidgenössischen Polytechnikums zu Zürich entnommen, theilweise von renommirten deutschen Droguenhandlungen mit besonderer Sorgfalt besorgt worden waren. Die nachstehende Liste enthält zunächst die Bezeichnung resp. Signatur der einzelnen Sorten, sodann, in Klammer beigefügt, die botanische Abstammung, die für jede Nummer mit aller Vorsicht und unter Mithülfe der besten pharmakognostischen und botanischen Abbildungen bestimmt wurde. Dass hierbei Proben, die mit anorganischen Beimengungen verunreinigt waren oder ein Gemenge zweier oder mehrerer Stärkearten darstellten, gänzlich unberücksichtigt blieben, darf als selbstverständlich vorausgesetzt werden.

a) Kartoffelstärke (echt von Solanum).
b) Weizenstärke (echt von Triticum).
c) Brasilian. Arrow-Root (Manihot).
d) Maranta-Stärke (Maranta).
e) Arrow-Root von Port-Natal (Maranta).
f) Arrow-Root, westindisch (Maranta).
g) Arrow-Root von Bermudas (Manihot).
h) Arrow-Root von Jamaica (Maranta).
i) Arrow-Root von Parkhill (Maranta).
k) Ostindisches Arrow-Root (Manihot).
l) Arrow-Root von St. Vincent (Maranta).

m) Indisches Arrow-Root, Tikhar (Curcuma).
n) Maranta Arrow-Root aus Java (Maranta).

Mit diesen Proben wurde die Salzsäure-Reaction genau nach Angabe der deutschen Pharmacopöe vorgenommen und verhielten sich dabei die vorstehenden, nach ihrer Veränderung durch das genannte Reagens geordneten Arrow-Root-Marken folgendermaassen:

a) in wenigen Minuten dicke, beinahe klare Gallerte bildend, nach einigen Stunden vollkommene Lösung (sehr prägnanter Kraut- oder Bohnengeruch);
b) keine Gallerte bildend, erst nach einigen Stunden stark opalisirende Lösung;
c) verhält sich wie a;
d) nach 5 Minuten dicke, trübe Gallerte liefernd, allmählich sich verflüssigend;
e) verhält sich wie d;
f) nach 10 Minuten dickliche, trübe Gallerte liefernd, darauf bald dünnflüssig;
g) verhält sich wie d u. e;
h) nach 10 Minuten nicht gallertartig, sondern zum grössten Theile pulverförmig abgeschieden, auch nach 24 Stunden und länger nur partiell gelöst;
i) verhält sich wie h;
k) verhält sich wie h;
l) verhält sich wie h;
m) verhält sich wie h;
n) verhält sich wie h.

Es ergibt sich aus den vorstehend mitgetheilten Resultaten zunächst die Thatsache, dass Manihot-Stärke gegenwärtig nicht allein als «brasilian. Arrow-Root«, sondern auch als «ostindisches Arrow-Root» *), ja sogar unter der Signatur des als Marantastärke hochgeschätzten Bermuda-Arrow-Root im Handel getroffen wird. Zweitens aber werden wir darüber belehrt, dass sowohl das Amylum von Manihot als dasjenige von Maranta unter besonderen, vorläufig noch räthselhaften Umständen ein durchaus verschiedenes Verhalten zu Salzsäure zeigen kann. In der That finden wir nach den obenstehenden Tabellen, dass unter 7 Amylumproben, die bei genauer

*) Siehe über Manihot-Cultur in Indien Flückiger's Lehrbuch der Pharmakognosie 1867 p. 718 bei Amyl. Marantae.

Untersuchung sämmtlich unzweifelhaft als von Maranta stammend erkannt wurden, drei Proben sich von der Pharmacopöe verschieden, dagegen mit Calmberg's Angaben übereinstimmend verhielten, während die vier übrigen Marken in der Salzsäurereaction durchaus conform mit der Charakteristik der Pharmacopöe blieben. Muss nun auch zugegeben werden, dass die in Frage stehende Reaction, nach der Versuchsreihe des Verfassers zu urtheilen, mindestens ebenso berechtigt erscheint, als etwa die entgegenstehende Angabe, dass Maranta-Arrowroot mit Salzsäure gelatinire, so ist andererseits doch der Schluss nicht ungerechtfertigt, dass das Verhalten des Arrow-Roots zu Salzsäure nicht als einfaches und sicheres Mittel zur Identificirung des Maranta-Amylums dienen kann, sondern dass bei dieser Reaction höchstens der charakteristische Geruch, der bei Vermengung oder Substitution mit Kartoffelstärke zu beobachten ist und der, wie der Verfasser nach zahlreichen Versuchen bestätigen kann, nur bei Stärke von Solanum tuberosum auftritt, als maassgebend betrachtet werden darf.

Zur Prüfung des Copaivabalsams auf eine Verfälschung mit Gurjunbalsam. Ist der Gurjunbalsam in der Verfassung dem Copaivabalsam zugemischt, wie er in den Handel kommt, so ist die Mischung nicht völlig klar und unter dem Mikroskop wird man auch die Prismen der Gurjunsäure antreffen. Eine Mischung mit filtrirtem Balsam wird häufiger klar als trübe sein. Die einfachste Methode, die Verfälschung zu erkennen ist, nach H. Hager*) die Mischung des verdächtigen Copaivabalsams mit dem vierfachen Volum Petroläther oder auch Steinkohlenbenzin. Es tritt sofort eine Trübung ein, welche nach etwa einer halben Stunde sich absetzt und das halbe bis ganze Volum des verwendeten Balsams einnimmt, später aber sich in dichter Form ablagert. Der reine Copaivabalsam gibt in dem angegebenen Verhältnisse mit dem Petroläther zunächst eine klare Mischung und nur manche Waare bildet nach stundenlangem Stehen einen Bodensatz, welcher aber wie ein dünner Staubanflug den Boden des Reagensglases bedeckt. Dieser Bodensatz ist also von dem aus dem Gurjunbalsam entstandenen wesentlich verschieden.

Eine Unterschiebung des filtrirten Gurjunbalsams dürfte wohl nicht vorkommen, denn Geruch und Geschmack würde einerseits und die starke Trübung beim Vermischen mit Petroläther andererseits die Erkennung leicht machen.

---

*) Pharm. Centralh. 16, 257.

Bemerkt sei noch, dass ein mit Gurjunbalsam verfälschter Copaivabalsam mit einem gleichen Volum Petroläther oder Steinkohlenbenzin eine klare bis ziemlich klare Mischung gibt, dass die Trübung dagegen nur bei Anwendung eines vielfachen Volumens der einen oder anderen Flüssigkeit sicher zum Vorschein kommt. Die sich absetzende trübende Substanz bietet, mikroskopisch untersucht, kein besonderes Merkmal.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber den Einfluss der Antiseptica auf die Bestimmung des Harnstoffs und des Zuckers. Nach den Untersuchungen von Cotton*) wird die Zersetzung des Harnstoffs durch unterbromigsaures Natron durch gewisse Antiseptica wie schweflige Säure, Sulfite, Hyposulfite, Jod, Carbolsäure etc. verhindert, durch andere, wie Chloral verlangsamt, durch noch andere wie Hyperoxyde, saures chromsaures Kali etc. beschleunigt. Die Reaction des Zuckers mit Magist. Bismuthi wird durch wenig Carbolsäure nicht, wohl aber durch grössere Mengen verhindert. Dieselbe verlangsamende Wirkung hat Carbolsäure auf die Reduction der Fehling'schen Lösung. Saures chromsaures Kali schützt die Reduction des Magist. Bismuthi und der Fehling'schen Lösung, indem es Sauerstoff an den Zucker abgibt. Sehr leicht oxydirbare Stoffe, wie unterphosphorigsaure Salze, verlangsamen zwar die Färbung des Zuckers durch Kali beim Erhitzen, aber beschleunigen, wie es den Anschein hat, die Reduction des Wismuths und Kupfers. Unterschwefligsaure Salze beschleunigen zwar ebenfalls die Reduction des Wismuths, verhalten sich aber anders gegen Fehling'sche Lösung; wird dieselbe mit genannten Salzen gekocht, so bleibt die blaue Farbe unverändert und entfärbt sich sofort, sobald Glycose zugesetzt wird, ohne dass sich Kupferoxydul ausscheidet. Nach längerem Stehen entsteht ein schwarzer Absatz, welcher theilweise aus €uS zu bestehen scheint. — Chloral einer alkalischen Mischung von Glycose und Magister. Bismuthi zugesetzt, wird schnell zersetzt; es entsteht beim Erhitzen, wie zu erwarten, Chloroform und

*) Chem. Centralblatt 1875 p. 263.

Ameisensäure und die Reduction des Wismuths wird so lange verhindert, als die Zersetzung des Chlorals nicht vollständig ist. Käufliches Chloral reducirt selbst das Wismuth ebenso leicht, wie die Glycose. Fehling'-sche Lösung dagegen wird durch einen Ueberschuss von Chloral vor jeder Reduction geschützt, während kleine Quantitäten diese Wirkung nicht haben.

Indoldarstellung aus dem Albumin. M. Nencki*) ist es gelungen das Indol, diesen interessanten und physiologisch wichtigen Körper, aus dem Albumin bequemer und selbst weniger kostspielig als aus dem Indigoblau darzustellen. Das Verfahren ist folgendes: 300 Grm. käufliches Eiweiss aus Blut werden in einem dünnwandigen Becherglase von 5 Liter Inhalt mit $4^1/_2$ Liter Brunnenwasser übergossen und mit einem sorgfältig von Blut und Fett gereinigten und klein geschnittenen Ochsenpankreas (3—400 Grm.) versetzt. Das Glas wird darauf mit einer Glasplatte zugedeckt und im Wasserbade auf 40—45° C., 60—70 Stunden ununterbrochen erhalten. Man lässt darauf erkalten, colirt durch ein leinenes Tuch, säuert mit Essigsäure an, um das unzersetzte Eiweiss in Lösung zu erhalten und so das Coaguliren und Schäumen des Albumins beim Kochen zu verhüten und destillirt auf dem Sandbade aus einer tubulirten Retorte auf etwa $^1/_4$ des ursprünglichen Volums ab. Das schwach trübe Destillat wird nach dem Filtriren wasserklar. Die filtrirte, saure Flüssigkeit wird nun mit Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt und mit dem gleichen Volum Aether geschüttelt. Die klare, abgegossene ätherische Lösung lässt nach dem Abdestilliren ein röthliches Oel mit dem charakteristischen Indolgeruch zurück. Dieses Oel mit wenig Wasser versetzt, erstarrt nun nach einiger Zeit krystallinisch und ist aus reinem Wasser umkrystallisirt reines bei 52° C. schmelzendes Indol.

Versetzt man das aus der Verdauungsflüssigkeit erhaltene Destillat mit rother, rauchender Salpetersäure, so scheidet sich, sobald man die richtige Menge Salpetersäure zugesetzt hat, der rothe Indolfarbstoff als ein voluminöser, hellrother Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop betrachtet, aus einem Haufen haarförmiger, rother Nädelchen besteht. Setzt man jedoch eine ungenügende Menge Salpetersäure hinzu, so erhält man einen violetten Niederschlag und auch die Mutterlauge ist stark violett gefärbt, während sie, falls der Farbstoff roth abgeschieden wurde, nur schwach röthlich gelb gefärbt erscheint. Das in dem Destillate

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 8, 336.

befindliche Indol scheint dann vollständig in den rothen Farbstoff umgewandelt zu sein. Diese Thatsache benutzte Nencki zur quantitativen Bestimmung des aus dem Albumin gebildeten Indols und erhielt im Mittel von mehreren Versuchen 0,3 % rothen Farbstoff von dem angewendeten Albumin.

Dieser rothe Farbstoff wird durch Kochen mit Wasser zersetzt, wobei nicht Indol frei wird, sondern ein anderer braunrother Farbstoff entsteht, der sich in alkoholischer Kali- oder Natronlauge mit schön grüner, in conc. Schwefelsäure mit prächtig purpurrother Farbe löst und aus der letzteren Lösung durch Wasser in rothen Flocken gefällt wird. Der rothe Farbstoff, der in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt beim Erkalten der wässerigen Lösung in mikroskopischen violettrothen Nadeln. Am besten lässt er sich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiren. Nencki ist mit der weiteren Untersuchung dieses Körpers beschäftigt.

Ueber die Bestimmung des Zuckers im Urin. Strohl*) benutzt die von Hager angegebene Kupferlösung. Man erhält dieselbe durch Auflösen von 34,65 Grm. Kupfervitriol in 200 CC. Wasser und Vermischen dieser Lösung mit einer Lösung von 150 Grm. weinsaurem Kali in 500 CC. Aetznatronlauge von 1,14 spec. Gew; der Mischung setzt man schliesslich 100 Grm. reines Glycerin zu und verdünnt zum Liter. 10 CC. dieser entsprechen 0,05 Grm. Traubenzucker. Die Ausführung der Titrirung geschieht nun wie gewöhnlich; zur Prüfung der Endreaction benutzt Verf. eine sehr verdünnte Lösung von Ferrocyankalium, welcher ich ebenfalls, namentlich wenn man dieselbe dem mit Essigsäure angesäuerten und vorher abgekühlten Filtrat zusetzt, unter allen Umständen vor der Schwefelwasserstoffreaction den Vorzug gebe.

Enthält der Urin weniger wie 1 % Zucker, so erhält man weder nach vorheriger Concentration noch nach dem Zusatz von Bleiacetat und kohlensaurem Natron gute Resultate. Der Niederschlag setzt sich in diesem Falle schwer ab, zuweilen gar nicht und besitzt auch nicht die rein rothe Farbe des Kupferoxyduls. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, kam der Verf. auf den Gedanken, den fraglichen Urin mit einem bekannten Volum einer Zuckerlösung zu versetzen, die in 1 CC. 0,01 Grm. Zucker enthielt. Operirt man sodann mit einem solchen Urin, so setzt sich der Niederschlag rasch ab und die Reaction ist in kurzer Zeit be-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 21, 191.

endigt. Haben wir z. B. den fraglichen Urin mit seinem doppelten Volum obiger Zuckerlösung versetzt und zur Reduction von 10 CC. der Fehling'schen Lösung n CC. dieses Gemisches verbraucht, so enthalten diese 0,05 Grm. Zucker. Da aber diese n CC. der Mischung aus $^2/_3$ n CC. Zuckerlösung von 1 % und $^1/_3$ n CC. Harn bestehen, so ergibt sich folgende Rechnung.

Da jene $^2/_3$ n CC. $^2/_3$ n Centigramm Zucker enthalten, so müssen in $^1/_3$ n CC. Harn $5-{}^2/_3$ n oder $\frac{15-2\ n}{3}$ Centigramm Zucker enthalten sein. Daraus ergibt sich die in 1000 CC. Harn enthaltene Zuckermenge $x = 1000\ \frac{(15-2n)}{n}$ Centigramm $= 10 . \frac{(15-2n)}{n}$ Grm. Hat man den Harn nicht mit dem doppelten, sondern mit dem 4fachen Volum obiger Zuckerlösung gemischt, so ist also $x = \frac{10 . (25-4n)}{n}$.

Ueber Alkapton. Diesen merkwürdigen Körper, welcher bis jetzt nur einmal und zwar von Boedeker in dem Urin eines 44jährigen Mannes gefunden wurde, fand P. Fürbringer*) in neuester Zeit in dem Harn eines 29jährigen Goldarbeiters. Der Kranke zeigte Symptome einer Spitzeninfiltration der linken Lunge, rechtsseitigen diffusen Pyopneumothorax, mässig vergrösserter Leberdämpfung, ziemlich hohes Fieber, kleinen, frequenten Puls ausserdem aber keine auffallende Anomalie.

Der Harn, dessen spec. Gewicht von 1,010—1,025 schwankte, fiel auf durch seine dunkle Färbung, die (im Reagensgläschen bei durchfallendem Licht) etwa die Mitte zwischen No. 7 und 8 der Vogel'schen Farbentabelle hielt, und durch die geringe Menge der täglichen Ausscheidung (durchschnittlich ca. 600 CC., Maximum etwas über 800, Minimum, zur Zeit mässiggradigen Durchfalls, kaum 300), Eigenschaften, die nach Angaben des Patienten erst seit einigen Wochen sich allmählich eingestellt, ohne dass die Entstehung des Pneumothorax oder eine veränderte Lebensweise in directem Zusammenhang mit dieser Anomalie gebracht werden konnte. Die Prüfung mit Lackmuspapier wies eine ziemlich stark saure Reaction nach, der Geruch war kein auffallender. Abgesehen von zeitweise auftretendem spärlichen Uratsediment bot der Harn klare Beschaffenkeit dar. Einige Mal konnten Spuren von Albumin nachgewiesen werden; doch war der Harn meist ganz eiweissfrei.

*) Berliner klinische Wochenschrift 1875. Nr. 24.

Dass die dunkle Färbung des Harns durch die Anwesenheit abnormer Mengen von Urophain bedingt war, konnte nach Ausschluss der Einfuhr urophaner Farbstoffe (Senna, Rheum etc.) oder von Carbolsäure (Patient wurde anfangs nur Morphium, später ausserdem Salicylsäure gereicht) vermuthet und durch die einfache Ziegler'sche Schwefelsäurereaction nachgewiesen werden: der der Säure zugefügte Harn erhielt augenblicklich eine theerähnliche Farbe, ohne dass ein nachweisbarer Niederschlag sich bildete.

Erst am achten Tage des Aufenthalts des Kranken im hiesigen Hospitale wurde der Versuch eines Nachweises von durch die überhandnehmende Kachexie bedingter Glycosurie mit der genannten, ganz unerwarteten massenhaften Reduction des Kupfersulfats beantwortet. Eine Wiederholung der Trommer'schen Probe mit dem verdünnten Harn zeigte ein zweites, höchst auffallendes Phänomen: in dem Moment, wo der verdünnte Harn mit Aetzkalilösung geschüttelt wurde, trat eine deutlich von oben nach unten an Intensität abnehmende Braunfärbung ein; das Braun übertraf die Farbe selbst des unverdünnten Harns an dunklem Ton und Intensität um ein bedeutendes. Eine vorläufige Prüfung auf die Absorptionsfähigkeit von Sauerstoff von Seiten des Harns durch Versetzen mit kaustischem Kali und Schütteln unter Abschluss des Reagensgläschens mit dem Daumen ergab eine sicht- und fühlbare Verwölbung der Fingerbeere in das Lumen des Glases und bei Entfernung des Fingers Einströmen von Luft unter zischendem Geräusch, sowie bei Oeffnung des Verschlusses unter Wasser plötzliches Emporsteigen desselben in das Probirgläschen; und nun wurde der Harn methodisch auf die Gegenwart des Alkaptons geprüft, so weit die geringe Menge, welche Patient noch bis zu seinem Tode (der bereits am 2. April eingetreten) producirte, dies erlaubte.

Zunächst wurde die quantitative Bestimmung des vom Harn absorbirbaren Sauerstoffs vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde nach dem Vorgang von Boedeker eine bestimmte Menge von Harn und atmosphärischer Luft über Quecksilber in graduirten Probirgläsern oder oben luftdicht abgeschlossenen (Finger, Kautschukpropf) Röhren abgesperrt, durch Einbringung eines Stückchens Aetzkali in den Harn (wobei sofort die oben erwähnte Bräunung begann) und fortgesetztes Schütteln die Menge des absorbirten Sauerstoffs aus dem Grade des Steigens der Quecksilbersäule berechnet. Die Misslichkeit des Schüttelns einer zum Theil von Quecksilber umspülten Röhre wurde bei diesem

Versuche sehr störend empfunden und Verf. bediente sich deshalb weiterhin freier graduirter Büretten, in welche nach Entfernung von Gummischlauch sammt Quetschhahn und Verschliessung des verjüngten Endes mit Wachs der Harn eingebracht wurde. Unter nahezu horizontaler Haltung des Glasrohrs wurde in dasselbe nahe dem offenen Ende ein Stückchen kaustischen Kalis eingeschoben, die Mündung mit dem Daumen verschlossen und durch energisches Schütteln der Harn mit Kali und Luft in innigsten Contact gebracht. Nach Einstellung des verjüngten Endes in Quecksilber und Lösung des Wachspfropfes mittels des Nagels stieg augenblicklich das Quecksilber in der Bürette empor. Dieselben Resultate wurden beim Experimentiren unter Wasser erreicht.

Die Werthe, die sich bei 6 mit zu verschiedenen Zeiten gelassenen Harnportionen in dieser Art angestellten Versuchen ergaben, waren folgende:

	Capacität des Gefässes. CC.	Menge des eingebrachten Harns. CC.	Zahl der CC.-Theilstriche, um welche die Flüssigkeitssäule nach dem Schütteln emporstieg.	Verhältniss der Menge des Harns zur Menge des absorbirten Sauerstoffs der Luft (auf die Einheit von 5 CC. Harn bezogen).
1	23 (Probirgläschen)	4	3,0	5 : 3,75*)
2	22 (Bürette)	4	3,2	5 : 4
3	36 (Bürette)	6	4,6	5 : 3,8
4	36 (Bürette)	6	4,2	5 : 3,5
5	130 (Standglas)	25	fast genau 20,0	5 : 4
6	36 (Bürette)	26	genau 2,1	—

Es zeigte sich also, dass der Harn im Stande war, entweder nahezu oder genau $^4/_5$ seines Volumens Sauerstoff zu binden.**)

Im letzten Falle wurde, wie zu erwarten, der ganze Sauerstoff der eingeschlossenen 10 CC. Luft verschluckt. Dass das restirende Gas

*) Der vom Harn vor dem Experiment absorbirte Sauerstoff ist hierbei selbstverständlich nicht berücksichtigt worden, da seine Menge verschwindend klein (meist unter 1 pro mille) ist.

**) Der von Boedeker untersuchte Harn vermochte etwas mehr als sein gleiches Volumen Sauerstoff zu verschlucken, scheint also mehr Alkapton in Lösung gehalten zu haben.

wirklich Stickstoff war, konnte leicht durch das bekannte Experiment der verlöschenden Flamme etc. nachgewiesen werden.

Um zu untersuchen, ob der Harn in Gegenwart eines Alkalis auch ohne Agitation Sauerstoff zu absorbiren im Stande war, wurden 25 CC. Harn in einem 130 CC. haltenden Standglase mit 105 CC. Luft über Quecksilber eingeschlossen, ein Stückchen Aetzkali eingeschoben und das Gemisch der Ruhe überlassen. Das Quecksilber begann sehr langsam zu steigen und konnte erst nach Verlauf von ca. 12 Stunden, wo die obere Grenze der Flüssigkeitssäule stationär zu bleiben schien, eine Absorption von nur 15,5 CC. Sauerstoff constatirt werden. Dies würde einem Verhältniss von 5 : nur 3,1 entsprechen. Es scheint somit, als ob die letzten Reste des Sauerstoffs vom Harn bei ruhigem Stehenlassen nur äusserst langsam absorbirt würden.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass in sämmtlichen Versuchen die genannte intensive Bräunung des Harns im Momente des Contacts mit dem Aetzkali einzutreten begann.

Die Art dieses Farbenwechsels liess sich ausgezeichnet an verdünntem, in einem breiten Reagensgläschen mit einer dünnen Aetherlage überschichteten Harn studiren. So lange die Flüssigkeit der Ruhe überlassen, blieb trotz Zufügung grösserer Mengen von Aetzkalilösung das Blassbraun des Harns unverändert; bei dem geringsten Schütteln jedoch, das die oberen Harnschichten mit der Atmosphäre in Contact brachte, entstand in diesen eine dunkelbraune Wolke, die eine Zeit lang nach unten tauchte, um sich endlich in einen schwarzbraunen Ring an der Berührungsgrenze von Aether und Harn zu sammeln. Fortgesetztes Schütteln verbreitete die Zone mehr und mehr, bis endlich der ganze Harn als dunkelbraune Masse vom farblosen Aether abstach. Genau dieselbe Metamorphose bot sich dar, wenn man statt des verdünnten Harns sich eines Filtrats des mit sehr wenig Bleiessig versetzten Harns bediente. Hierdurch wurde fast sämmtliches Urophain abgeschieden und man konnte mit einer blassgelben Flüssigkeit experimentiren. Wurden dagegen grössere Mengen von essigsaurem Blei zur Ausfällung benutzt, so wurde das Farbenspiel undeutlich und blieb bei Zusatz von Bleiessig im Ueberschusse ganz fort, ein Beweis, dass das Alkapton in den Bleiacetatniederschlag übergegangen war. Ein Versuch den Harn mit Thierkohle zu entfärben, um alles Alkapton in farblosem Harn gelöst zu erhalten, gelang nach mehrmaligem Filtriren nur unvollkommen.

Bemerkenswerth ist, dass der mit Wasser versetzte Harn noch nach zehnfacher Verdünnung die erwähnten Erscheinungen von Braunfärbung und Sauerstoffabsorption nach Zusatz von Aetzkali ganz deutlich zeigte.

Eine Vornahme der gangbarsten Methoden zur Erkennung des Zuckers mit dem Harne ergab Folgendes:

1. Trommer'sche Probe: Wurde eine Mischung von verdünntem Harn mit Kalilauge tropfenweise einer schwachen Lösung von Kupfervitriol zugesetzt, so gelang es nicht, den gebildeten Niederschlag durch Umschütteln zu einer klaren blauen Flüssigkeit aufzuhellen; vielmehr resultirte stets eine dunkle, schmutzigbraune Färbung, die nur in relativ dünnen Schichten einen Stich ins Blaugrüne erkennen liess. Dieselbe Erscheinung trat ein nach vorheriger Abscheidung des grössten Theils des braunen Harnfarbstoffs. Sobald die Mischung erhitzt wurde, fiel noch vor dem Sieden eine reichliche Menge von gelbem Kupferoxydulhydrat aus, das sich zum Theil in rothes Oxydul umwandelte.

Auch ohne die geringste Erwärmung wurde nach ca. 10stündigem Stehen eine gleich starke Reduction des Kupfervitriols zu Oxydul und Oxydulhydrat beobachtet.

Wurde die Trommer'sche Probe mit dem Filtrat des mit reichlichem (aber nicht überschüssigem) Bleiacetat ausgefällten Harns vorgenommen, so blieb jede Spur von Reduction des Kupfersulfats aus. Es war also der Harn frei von abnormem Zuckergehalt. Denn der Bleiessigniederschlag bindet, wie Brücke nachgewiesen, nur einen kleinen Theil des Zuckers.

Wurde der Harn mit überschüssiger Fehling'scher Mischung erhitzt, so wurde die ganze Menge des ausfallenden Oxydulhydrats sofort in rothes Oxydul verwandelt, das bei geringer Menge der Fehling'schen Lösung zum grösseren Theil in Lösung blieb.

2. Böttger'sche Probe: Eine weitere Portion des Harns wurde mit dem gleichen Volumen einer 30procentigen Sodalösung vermischt und nach Zusatz einer sehr geringen Menge von Magisterium Bismuthi erhitzt und längere Zeit im Sieden erhalten. Der Effect war ein negativer, indem eine Reduction des Wismuthsalzes ausblieb. Das weisse Salz erhielt nur einen Stich in's Bräunliche, der bei Benutzung des ziemlich pigmentfreien Harns fast ganz vermisst wurde. Niemals konnte auch nur eine spurenhafte Reduction zu schwarzem Metall beobachtet werden.

Eine unter gleichen Bedingungen ausgeführte Gegenprobe mit einer $^1/_2$procentigen Traubenzuckerlösung ergab Reduction fast der ganzen Menge des Wismuthnitrats zu schwarzem Metallpulver.

Es lieferte also diese Probe einen neuen Beleg der Abwesenheit von Zucker im Harn (oder doch von irgendwie abnormer Menge.)

3. Heller'sche Probe: Der Effect dieser Probe konnte leider, was die Farbenreaction anlangt, nicht beurtheilt werden, indem, wie zu erwarten, die auf Zusatz von Kalilauge eintretende Braunfärbung des Harns jeden helleren Farbenton verdeckte. Wichtig ist, dass trotz längeren Erhitzens der Mischung keine Spur von Melassegeruch wahrnehmbar war, während eine sehr verdünnte Traubenzuckerlösung (2 pro Mille) noch deutlichen, besonders bei Neutralisation des heissen Gemisches mit Salpetersäure auftretenden Caramelgeruch lieferte.

Also wurde auch hier der Harn als zuckerfreier gekennzeichnet, oder doch wenigstens als solcher, der noch unter $^1/_5$ pCt. Zucker enthielt.

4. Gährungsversuch: In eine gewöhnliche Spritzflasche, deren lange Röhre emporgezogen und in Barytmischung eingeleitet, deren kurze mit Wachs verschlossen war, wurde eine grössere Menge Harns mit etwas gut ausgewaschener wirksamer Hefe eingebracht und das Gemisch längere Zeit einer Temperatur von über 20^0 ausgesetzt, ohne dass ein auch nur spurenhaftes Entweichen von Kohlensäure, oder eine geringste Schäumung des Gemisches zu beobachten gewesen. Die Barytmischung erschien noch am nächsten Tage klar und farblos, der Geruch des mit Hefe versetzten Harns hatte sich nicht geändert.

5. Mulder'sche Probe*): Einer stark verdünnten, mit gleichem Volumen einer concentrirten Sodalösung versetzten Indigocarminlösung wurde eine kleine Harnprobe zugefügt, das Gemisch halbirt und die eine Hälfte erhitzt. Es entwickelte sich das bekannte Farbenspiel auf das präciseste (der Ton der Farben fiel wegen der bräunlichen Componente nicht so rein und brillant wie bei Traubenzuckerlösung aus) bis zum Roth, das ziemlich plötzlich in ein intensives Braunroth (ähnlich der Farbe des Malagaweins) umschlug. Diese Färbung behielt die Lösung trotz längeren Kochens, und gelang es nicht, durch selbst längere Zeit fortgesetztes Schütteln den Rückgang zu Roth, Violett, Grün und Blau zu be-

*) Von Bödeker nicht angegeben.

obachten. Vielmehr zeigte sich noch am nächsten Tage dieselbe schöne Malagafarbe. Die andere Hälfte wurde der Kälte überlassen und zeigte im Verlauf von nicht ganz einer Stunde genau die erwähnte Farbenmetamorphose, während eine gleich behandelte dünne Traubenzuckerlösung keine Aenderung des Indigoblaus lieferte.

Es scheint also, dass das zu Indigoweiss reducirte Indigoblau sich bei Gegenwart von Alkapton nicht nur nicht mit gelber Farbe in Alkali lösen kann, sondern auch die Fähigkeit verliert, durch Wiederaufnahme von Sauerstoff sich zu Indigoblau zu oxydiren. Ja selbst nach Versetzen der rothbraunen Lösung nach, sowie der blauen Mischung vor dem Erhitzen mit relativ grossen Mengen von Traubenzucker gelang es nicht, eine Oxydation zu Indigoblau durch fortgesetztes Schütteln hervorzurufen. Dass hier die Farbe nicht das Violett, Grün oder Blau gedeckt, konnte durch starke Verdünnung (wodurch das Rothbraun auf ein blasses Orange mit violettem Stich herabsank) sowie durch den Vergleich mit gleich behandeltem, pigmentreichem, alkaptonfreiem Harn, der mit etwas Traubenzuckerlösung versetzt war, leicht erwiesen werden. Trotzdem in letzterem Falle die Farbe jene der alkaptonhaltigen Lösung an Intensität übertraf, konnte sehr deutlich, während des Schüttelns der Uebergang in Blau durch Roth, Violett und Grün beobachtet werden. Es raubt somit die Gegenwart von Alkapton in einer reducirten Traubenzucker-Indigolösung dieser das Vermögen sich wieder durch Aufnahme von Sauerstoff zu oxydiren. Hierin ist eine wesentliche Differenz in der Wirkung des Traubenzuckers von der des Alkaptons auf Indigo gegeben, die durch eine sehr bequeme und sofort in die Augen fallende Methode nachgewiesen werden kann, in der Weise, dass End-Verfärbung in ein stationäres Braunroth die Gegenwart von Alkapton im Harn anzeigt nicht aber die Anwesenheit von Zucker ausschliesst, gelbe Endreaction aber mit rückkehrendem Farbenwechsel sicher die Gegenwart von Alkapton verneint.

6. Bleizuckerprobe*). Eine geringe Menge Harns wurde mit Bleiessig versetzt und nach Zusatz von Aetzammoniak erhitzt, ohne dass der weisse Niederschlag, (der einen Stich ins Gelbliche in Folge Imprägnation mit Harnfarbstoff zeigte) irgend erheblich seine Farbe während des Kochens änderte. Selbst Zufügen von grösseren Mengen einer Traubenzuckerlösung sowohl vor als nach dem Kochen brachten eine wesentliche

---

*) Auch dieser Probe thut Bödeker keine Erwähnung.

Verfärbung des Niederschlags oder der Lösung nicht hervor. Wurde dagegen mit ein wenig Traubenzucker versetzter normaler Harn in gleicher Weise behandelt, so erfolgte schon vor dem Sieden eine deutliche Rothfärbung des Niederschlags, und auch die Lösung zeigte sich nach dem Fällen desselben orangefarben. Wurden jetzt auch nur wenige Tropfen des alkaptonhaltigen Harn's zugefügt und abermals gekocht, so wandelte sich die Mischung regelmässig ins Schmutzigweisse (mit gelbem und röthlichem Stich) um. Es wurde also durch die Gegenwart von Alkapton die Rothfärbung des Traubenzucker-Bleioxyds in der Hitze verhindert, resp. erheblich beeinträchtigt.

7. Silber- und Quecksilberprobe. Eine geringe Menge Harns wurde in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen einer 2-procentigen Höllensteinlösung versetzt und der Mischung etwas Aetzammoniak zugefügt. Es erfolgte sofort eine stürmische Verfärbung durch Braun ins Grauschwarze, und schon nach wenigen Secunden trieben auf der Oberfläche des Spiegels zahlreiche metallisch glänzende Flitter umher. Wurde statt der Silberlösung eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd angewandt, so liessen sich unter sofortiger Verfärbung des Niederschlags ins Rothbraune dieselben Erscheinungen, die aber hier ungleich langsamer erfolgten, beobachten. Erwärmen des Schälchens beschleunigte die Reduction erheblich.

Eine 5procentige Traubenzuckerlösung übte in der Kälte in keinem der beiden Fälle eine Reduction aus. Im ersten Falle blieb die Lösung hell und klar, im zweiten der Niederschlag schneeweiss. —

Leider reichte die nach Vornahme der genannten Versuche restirende Harnmenge nicht aus, um die Abscheidung des Alkaptons nach der Bödeker-Dürr'schen Methode (Befreiung des Harns von Schwefel- und Phosphorsäure, Zerlegung des Bleiessigniederschlags mit Schwefelwasserstoff, Verdunsten des Filtrats, Trocknen des Rückstandes, Abdestillation und ätherischer Auszug desselben im Wasserbad, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser) in nennenswerther Menge vornehmen zu können. Deshalb verwandte Verf. den Rest zur Vornahme der meisten von Bödeker angegebenen, mehr für den Chemiker als Kliniker wichtigen Reactionen und gibt nachstehend kurz den Effect derselben an, der im Allgemeinen dem der Behandlung der wässerigen Alkaptonlösung entspricht:

Es zeigte der Harn beim Kochen mit conc. Schwefelsäure dunkle Bräunung (Urophain? Alkapton?) unter Entwicklung nach schwefliger

Säure riechender Dämpfe, beim Kochen mit Salpetersäure citronengelbe Färbung unter Bildung salpetriger Dämpfe, beim Schütteln mit Aetznatron oder Aetzammoniak die oben bei Behandlung des Harns mit Aetzkali erwähnten Erscheinungen, beim Erhitzen mit dunkler Lösung von hypermangansaurem Kali rapide Entfärbung unter Absetzen voluminöser schwarzbrauner Flocken. Reduction von Chromsäure zu grünem Oxyd zu beobachten, gelang niemals (Verhinderung derselben durch im Harn anwesende Stoffe?). Eben so wenig gelang es, die Einwirkung des Alkaptons auf Eisensesquichlorid nachzuweisen, da die Gegenwart von Salicylsäure im Harn (Pat. erhielt in den letzten Tagen seines Lebens einige Klysmata von Salicylsäurelösung) dunkelviolette Färbung bei Zusatz des Reagens bewirkte.

Endlich wurde die quantitative Bestimmung des Harnstoffgehaltes nach der Liebig'schen Titrirmethode unternommen. Es zeigte sich, dass derselbe im vollsten Einklang mit dem specifischen Gewicht stand. Er schwankte in den letzten 3 Tagen des Lebens des Patienten zwischen 2,1 und 2,7 pCt.

Der Versuch des Nachweises, ob das Alkapton auch in andern Körperflüssigkeiten enthalten sei, wurde negativ beantwortet: Das pericardiale Transsudat zeigte bei normaler Farbe auf Zusatz von Aetzkali keine Spur von Braunfärbung oder Sauerstoffabsorption, ebenso wenig konnten diese Erscheinungen an durch Kochen und Thierkohle einigermaassen entfärbtem Blute nachgewiesen werden, noch an einem wässrigen Auszug der zerstückelten Nieren. Auch nach dem Versetzen der Flüssigkeiten mit normalem Harn gelang es auf keine Weise, irgend eine der genannten Hauptreactionen des alkaptonhaltigen Harns zu beobachten.

Es liegt somit die Vermuthung nahe, dass das Alkapton erst im secernirten Harn innerhalb des Organismus sich bildet oder doch wenigstens im Bereich der Harnwege zu dem mit der erwähnten Reactionskraft ausgestatteten Harnbestandtheil wird.

Vergleicht man den vorliegenden Fall mit dem Boedeker'schen, so ergibt sich zunächst eine fast vollständige Uebereinstimmung der chemischen Reaction. Bemerkenswerth ist, dass in letzterem die gleichzeitige Anwesenheit von Zucker im Harne bestimmt constatirt werden konnte, während in ersterem ein zuckerfreier Harn vorlag.

Zur Zeit kann, als wichtig für den Kliniker und Arzt, aus diesem Falle entnommen werden, dass ein zuckerfreier Harn im Stande ist, in frischem Zustande bei directer Behandlung mit

Kupfervitriol und Aetzkali reichliches Oxydulhydrat und Oxydul selbst in der Kälte zu fällen, eine Indigocarminlösung in der Kälte zu entfärben, sich mit Aetzkali zu bräunen und Silber- wie Quecksilbernitrat zu reduciren.

Man wird deshalb die Diagnose auf Glycosurie auf Grund der gangbaren Zuckerproben erst dann mit Sicherheit zu stellen berechtigt sein, wenn

Reduction des Wismuthnitrats oder Caramelgeruch bei der Heller'schen Probe nachgewiesen werden kann, oder die Gährungsprobe positiv beantwortet wird.

Erst in 2. Reihe dürften Reduction des Indigocarmins mit Wiederoxydation durch Schütteln und die Bleizuckerreaction kommen.

Endlich wird man nicht berechtigt sein, wenn die Mulder'sche oder Bleizuckerprobe misslingt, die Gegenwart von Zucker im Harn auszuschliessen.

Am kürzesten aber und bequemsten wird man zum Nachweis der Glycosurie gelangen, wenn man den fraglichen Harn, wie auch Ziegler empfiehlt, mit der nöthigen Menge Bleiessigs ausfällt und das Filtrat für die Zuckerproben benutzt. Dann kann die Gegenwart des (in dem Niederschlag enthaltenen) Alkaptons nicht mehr störend einwirken.

Das optische Verhalten dieses merkwürdigen Urins hat der Verf. leider nicht berücksichtigt.

Nachweis von Albumin im Urin. Zum Nachweis von Albumin im Urin empfiehlt Galipe*) folgende Methode, bei welcher eine Verwechselung weder mit Phosphaten noch mit Uraten möglich ist. Man füllt ein Reagensglas zu $^1/_3$ mit der hochgelben Lösung von Pikrinsäure und lässt in diese eine oder mehrere Tropfen des zu untersuchenden Urins fallen. Bei Gegenwart von Albumin entsteht sogleich eine scharf markirte, weissliche Trübung. Wird sodann die Flüssigkeit erwärmt, so ballt sich das Eiweiss in einem Klumpen zusammen, der sich gegen die Oberfläche der Flüssigkeit erhebt und daselbst schwimmt. Die Reaction soll an Deutlichkeit nichts zu wünschen übrig lassen.

Dextrin im Urin. E. Reichardt*) beobachtete wiederholt, dass in diabetischen Urinen, nach der Abnahme oder dem Verschwinden des

*) Pharm. Zeitschrift f. Russland 13, 683.

*) Pharm. Zeitschrift f. Russland 14, 45.

Zuckers, die Trommer'sche Probe nach längerem Erwärmen des Harngemisches danach eintrat, analog dem Verhalten des Dextrins, d. h. es tritt allmählich eine Färbung der ursprünglich klaren, blauen Flüssigkeit in Grün auf, sodann gelbliche Reduction des Kupferoxyds, welche entweder bleibt oder allmählich in Dunkelbraun übergeht. Selten erscheint die intensiv rothe Abscheidung des Kupferoxyduls. Verf. unterwarf daher grössere Urinmengen folgender Behandlung. Nach dem Eindunsten im Wasserbade bis zur Syrupdicke wurde Kali zugefügt und absoluter Alkohol, wodurch eine starke Trübung eintrat, welche sich wie Zuckerkali am Boden vereinigte, so dass die überstehende Flüssigkeit leicht abgegossen werden konnte. Nach mehrmaligem Abwaschen mit absolutem Alkohol wurde der alkalihaltige Niederschlag in Essigsäure gelöst. Bei mehrmaligem Versetzen mit absolutem Alkohol schied sich jetzt das Dextrin aus. Nach dem Waschen, Trocknen und Zerreiben resultirte so ein weisses, geschmackloses Pulver, welches nach dem Lösen in Wasser die Trommer'sche Probe nicht sogleich ergab, nach längerer Zeit jedoch das oben erwähnte Verhalten zeigte. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, bildete sich sehr leicht Zucker, mit Jodwasser befeuchtet färbte sich die Substanz braunroth und die Elementaranalyse ergab Zahlen, aus welchen sich eine mit dem Dextrin übereinstimmende Formel berechnen liess. Sollte dieser Körper vielleicht identisch mit dem Glycogen sein?

Ueber das Auftreten des Acetons bei Diabetes mellitus. Zu dieser Untersuchung benutzte F. Rupstein*) den Urin einer 40jährigen, an schwerem Diabetes leidenden Frau, die zwar stumpfsinnig und mitunter melancholisch aber bis zu ihrer Entlassung frei von den bekannten plötzlich einbrechenden nervösen Symptomen geblieben war. Der Athem dieser Frau hatte jenen chloroformähnlichen Geruch, der im frisch gelassenen Urin nicht zu bemerken war, aber nach einigen Stunden Stehens sehr auffällig wurde. Zur Abscheidung und Erkennung des Acetons benutzte Rupstein die folgende Methode:

Es wurde während 6 Wochen an jedem Morgen von sämmtlichem im Laufe der letzten 24 Stunden gelassenen Urin aus einem 12 Liter fassenden eisernen Topfe das Flüchtigere abdestillirt; das Destillat, mit wenig Schwefelsäure versetzt, wiederum fractionirt und dann nach der Lieben'schen Methode weiter rectificirt. Das bei vierter Destillation

---

*) Centralblatt f. d. med. Wissenschaften 1874. Nr. 55.

erhaltene Product zeigte einen widerwärtig urinösen, nur wenig an Aceton erinnernden Geruch; es war aber brennbar, mischte sich nicht mit Natronlauge, durch die es, ebenso wie durch Schwefelsäure, gebräunt wurde und gab mit 1 Tropfen einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron einen krystallinischen Niederschlag. Von dieser Flüssigkeit ging die erste Fraction bis 67⁰ über; alles unter dieser Temperatur Siedende wurde vereinigt und mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums hingestellt, um das noch zurückgehaltene Wasser und den etwaigen Alkohol zu entfernen; dann im Wasserbade destillirt und mit dem Destillat das Gleiche wiederholt. Das nun bis 60⁰ Uebergehende (ca. 40 CC.) hatte einen Acetongeruch und wurde in der Weise zu den Elementaranalysen gebraucht, dass vor jeder einzelnen eine kleine Portion in einem winzigen Fractionirapparat auf dem Wasserbade erwärmt und das bei 58⁰ Uebergehende verwandt wurde. Ein niedrigerer Siedepunkt konnte nicht erreicht werden. Dieser, sowie das Resultat der Verbrennungen, zeigte mit ausreichender Schärfe, dass es sich in der That um Aceton handele. Durch Erhitzen der Chlorcalciumrückstände auf freiem Feuer wurde eine wesentlich aus Aethylalkohol bestehende Flüssigkeit gewonnen; derselbe wurde in Essigäther verwandelt und dieser nach wiederholter Rectification als solcher durch den Siedepunkt und durch Verbrennungen nachgewiesen.

Es ist nun von Gerhardt hervorgehoben worden, dass ein diabetischer Urin, in welchem Aceton enthalten war, resp. sich bildete, zugleich durch eine merkwürdige Reaction sich auszeichnete; er gab nämlich, mit Eisenchloridlösung versetzt, eine tief rothbraune Färbung. Da der von Geuther entdeckte und von ihm Aethylendimethylencarbonsäure, jetzt aber von den meisten Autoren Aethyldiacetsäure genannte Körper eine gleiche Reaction gibt und sich ausserdem leicht in Aceton, Alkohol und Kohlensäure zersetzt, so sprach Gerhardt die Vermuthung aus, dass in jenem Urin diese Säure enthalten sei und dass Aceton erst nachträglich in ihr entstände. Nun gab der Urin der Kranken dieselbe Färbung, und Verf. entschloss sich, da ja diese Reaction von einer Menge anderer Körper auch erzeugt werden kann, auf die Gegenwart jener Geuther'schen Säure näher zu prüfen. Da fand sich, dass die durch Fe_2Cl_6 in dem Urin producirte Färbung nicht nur durch Salzsäurezusatz, sondern auch schon durch blosses Kochen*) verschwindet; ferner wenn

*) Namentlich wenn man eine durch Erhitzen gebräunte und dann verdünnte Eisenlösung anwendet; im Uebrigen dagegen eignete sich zur Anstellung

man den frischen, nicht riechenden, aber auf Fe_2Cl_6 reagirenden Urin $^1/_2$ Stunde kocht, so entwickelt sich Acetongeruch, aber die braune Färbung mit Fe_2Cl_6 ist dann nicht mehr zu erzielen. Ueberlässt man den Urin einfach 8—14 Tage sich selbst, so ist ebenfalls der die Reaction bedingende Körper verschwunden. Diese Umstände allein schon machen es sicher, dass es sich hier um die G.'sche Säure handelte, da die vom Verf. nach G.'s Vorschriften künstlich dargestellte Säure, wenn man sie einem normalen Urin zusetzt, sich genau so verhält und ausserdem kein anderer Körper bekannt ist, der diese Eigenschaften darböte. Jedoch stellte Verf auch verschiedene Versuche an, diese Säure oder ein Salz derselben aus dem Urin handgreiflich darzustellen; bei der ausnehmend grossen und durch die geringsten Mengen von Wasser noch gesteigerten Zersetzbarkeit dieser Substanz verspricht freilich nur eine Methode Erfolg. Wenn man nämlich eine grössere Menge des Urins, nachdem man einige Tropfen $\overline{Ac}$ hinzugefügt hat, mit Aether schüttelt, so geht die Säure in den letzteren über und ist dort durch die bei Zusatz einer ätherischen Eisenchloridlösung entstehende tiefbraune Färbung leicht nachzuweisen. Da die Säure ohne $\overline{Ac}$-Zusatz nicht in den Aether übergeht, so ergibt sich zugleich hieraus, dass sie als Salz im Urin enthalten ist.

Das im Urin sich bildende Aceton entsteht demnach durch eine nachträgliche Zersetzung der G.'schen Säure, die sich in Aceton, Alkohol und CO_2 spaltet nach folgender Gleichung:

$$C_6H_9NaO_3 + H_4O_2 = C_3H_6O \text{ (Aceton)} + C_2H_6O \text{ (Alkohol)} + NaHCO_3 \text{ (Natrium bicarbonicum)}.$$

Es ist daher der geschehene Nachweis des Alkohols im Urin von grosser Wichtigkeit, wenn er auch theilweise einer beginnenden Gährung des Zuckers seinen Ursprung verdankt haben mag. Alkoholische Getränke bekam diese Kranke nicht.

Nun hat aber merwürdiger Weise auch die Exspirationsluft jener Frau einen dem Aceton höchst ähnlichen Geruch. Leider war sie nicht dahin zu bringen, behufs Feststellung der Gegenwart dieses Körpers durch Müller'sche Ventile zu athmen; man konnte sie nur bewegen, ihre Exspirationsluft eine kurze Zeit durch eine Glasröhre in ein Re-

der Reaction besser eine kalt bereitete und bis zur Rheinweinfarbe verdünnte Sol. ferri sesquichlorati.

agensglas hineinzublasen, welches in Eis stand. Von der so erhaltenen, mit Speichel vermengten Flüssigkeit wurde die Hälfte abdestillirt und das Destillat mit Jodjodkaliumlösung und schwacher Kalilauge versetzt. Da bildeten sich über Nacht Jodoformkrystalle in beträchtlicher Menge und von grosser Schönheit; eine Reaction, die allerdings nicht nur auf Aceton und Alkohol sondern auch auf Aldehyd bezogen werden kann. Jedenfalls steht aber der Annahme, dass das Aceton schon im Blute aus der Aethyldiacetsäure sich bilde, gar nichts entgegen; denn erstens können kleine Mengen Acetons im frischen Urin enthalten sein, auch wenn man sie nicht riecht; und zweitens würde das Fehlen des Acetons, welches bei 58° siedet, nicht auffällig sein, wenn man bedenkt, dass das bei 62° siedende Chloroform, selbst wenn der Athem stark nach demselben riecht, nie im Urin nachzuweisen ist.

Von Elementarwirkungen des Acetons hebt Verf. noch hervor, dass es das menschliche Blutserum coagulirt und dass es, auch wenn man es mit $^3/_4$procentiger NaCl-Lösung vermischt, die menschlichen Blutkörperchen auflöst. Letzterer Umstand gab Veranlassung, bei Thieren auf etwa durch Acetoninjection entstehende Melliturie zu untersuchen.

Brenzkatechin in dem Urin eines Kindes. Der fragliche Urin wurde von einem viermonatlichen Knaben farblos entleert und blieb es, wenn man ihn bei Luftabschluss stehen liess. Beim Zutritt der Luft wurde der Urin zunächst röthlich und immer dunkler roth bis zur Farbe des Burgunders. Setzte man zu dem sauer reagirenden farblosen oder bereits rothgefärbten Urin Kalilauge, so wurde derselbe zunächst bräunlich, nahm aber bald, besonders schnell beim Schütteln, eine schwarzbraune Farbe an. Kochen zerstörte den Farbstoff nicht. Die mit dem Harn durchnässten Windeln erschienen zuerst vollkommen weiss und farblos. Nach Verlauf einiger Stunden wurden sie aber purpurroth, burgunderfarben; in der Wäsche mit Seife oder Soda behandelt, zeigte das Waschwasser weit dunklere Farbennüancen.

Als der Knabe $1^1/_4$ Jahre alt geworden, wurde der Urin von W. Ebstein und J. Müller*) nach folgender Methode untersucht: Circa 200 CC. des Harns wurden im Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol wiederholt geschüttelt. Die sich nicht lösenden anorganischen Substanzen nebst der Harnsäure, zeigten die Bräunung mit Kalilauge nicht mehr. Der Körper war also vollständig

*) Virchow's Archiv 62, 554.

in den Alkohol übergegangen. Das alkoholische Filtrat wurde abermals im Wasserbade eingedampft und der Rückstand wiederholt mit Aether geschüttelt. Der jetzt zurückbleibende Harnstoff in Wasser gelöst, färbte sich mit Kalilauge nicht; die fragliche Substanz hatte sich vollständig in Aether gelöst. Abermals eingedampft hinterblieb aus der ätherischen Flüssigkeit, eine gelbe, syrupdicke Masse. Um aus dieser die noch vorhandene Hippursäure zu trennen, wurde dieselbe mit wenig Wasser behandelt, wobei ein geringer weisser Rückstand blieb und eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit resultirte, die folgende Reactionen gab:

Auf einem Objectträger neben Schwefelsäure verdunstet, hatten sich deutliche, weisse, säulenförmige, rechtwinklige Krystalle gebildet. Die Lösung mit ätzenden oder einfach kohlensauren Alkalien versetzt, wurde sofort grün, dann grünbraun, braun und endlich fast schwarz. Silberlösung wurde sofort in der Kälte zu metallischem Silber, ebenso Gold- und Platinchlorid zu metallischem Gold und Platin reducirt. Alkalische Kupferlösung wurde in der Wärme reducirt. Chamäleonlösung sofort entfärbt.

Eisenoxydullösungen gaben keine Reaction, Eisenchloridlösung dagegen erzeugte sofort eine anfangs dunkelgrüne, dann schwarze Färbung. Essigsaures Blei gab einen weissen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Brachte man endlich zu einer Flüssigkeit, welche nur Spuren von Eisenchlorid enthielt, etwas Weinsäure, machte dieselbe ammoniakalisch und setzte sodann etwas von der wässerigen Lösung des fraglichen Körpers zu, so erhielt man eine violette Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure schwach grün, beim abermaligen Zusatz von Ammon, wieder violett wurde. Mit Salpetersäure erhitzt, gab die Flüssigkeit Oxalsäure. Konnte auch wegen Mangels an Material eine Elementaranalyse ebensowenig wie ein Sublimationsversuch gemacht werden, so geht doch aus den angeführten Reactionen mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass in dem untersuchten Urin Brenzkatechin (Oxyphensäure) enthalten war. Bemerkt sei hier, dass v. Gorup-Besanez das Brenzkatechin in den Blättern vom Ampelopsis hederacea fand. Hoppe-Seyler fand ferner, dass wenn man Amylum, Rohrzucker, Milchzucker, Cellulose mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 200—280° C. 4—6 Stunden lang erhitzt, in der Flüssigkeit stets Brenzkatechin nachzuweisen ist.

Ueber einen eigenthümlichen pathologischen Urin. David*) beschreibt einen eigenthümlichen pathologischen Urin, welcher die be-

*) Bull. de la soc. de chim. de Paris **23**, 235.

achtenswerthe Eigenschaft hatte, die Fehling'sche Lösung stark zu reduciren, ohne aber auf die Polarisationsebene zu wirken. Zur Isolirung des fraglichen Körpers schlug David das folgende Verfahren ein: 500 CC. des frischen Urins wurden mit 100 CC. einer conc. Lösung von Bleiessig gefällt, wodurch zunächst die Phosphate, Chloride und Urate entfernt wurden. Zu dem Filtrat wurde sodann so viel Ammon gesetzt, dass immer noch ein Theil des Bleioxyds in Lösung blieb. Der dadurch entstandene Niederschlag hätte etwa vorhandenen Zucker enthalten müssen, zeigte sich aber bei näherer Prüfung als zuckerfrei. Aus dem Filtrat schied sich endlich nach längerer Ruhe ein fleischrother Niederschlag aus, welcher den fraglichen Körper enthielt. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen, in Wasser suspendirt und der Bleigehalt mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Die überschüssige Schwefelsäure wurde aus dem Filtrat mit Barytwasser entfernt und die nun durch Filtration erhaltene neutrale Flüssigkeit reducirte die Fehling'sche Lösung stark, ohne aber auf die Polarisationsebene einzuwirken. Eine weitere Untersuchung dieses jedenfalls interessanten Körpers wurde durch den Tod des Patienten unmöglich gemacht.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Zur Auffindung der Blausäure bei Vergiftungsfällen. W. Sokoloff*) vergiftete einen jungen Hund mit 0,028 Grm. Blausäure. Der Nachweis der Blausäure gelang noch nach 6, 10, 14 bis 22 Tagen. Sokoloff macht ferner darauf aufmerksam, dass er in den ersten Antheilen der Destillation des Mageninhaltes mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure keine Blausäure nachweisen konnte, während sich dieselbe in dem zweiten Destillate zeigte. Diese Thatsache scheint darauf hinzudeuten, dass die Blausäure sich nach den Vergiftungen im Organismus nicht in der Form einfacher Cyanmetalle vorfindet, sondern als Cyandoppelsalze, welche durch verdünnte Mineralsäuren schwer zersetzt werden.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 8, 437.

Ueber den alkaloidartigen Körper im Organismus. Ad. Dupré*) theilt bezüglich der Mittheilungen von Selmi, Rörsch und Fassbender und W. Schwanert**) mit, dass Bence Jones und er selbst schon im Jahre 1866 diese Substanz in allen Organen, Geweben und Flüssigkeiten des menschlichen und thierischen Körpers nachgewiesen haben***). Der fragliche Körper wurde mittelst sehr verdünnter Schwefelsäure aus den betreffenden Theilen ausgezogen und lässt sich dann aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit, nicht aus der sauren, mit Aether ausschütteln. Die schwach saure Lösung wurde durch Jod, Jodquecksilberkalium, Phosphormolybdänsäure, Goldchlorid, Platinchlorid etc. gefällt. Die diesen Körper am besten charakterisirende Eigenschaft ist die blaue Fluorescenzerscheinung, welche seine Lösungen zeigen, besonders die schwefelsaure, ähnlich der einer Lösung von Chininsulfat. Die Verf. bezeichneten diesen Körper als animalisches Chinoidin. Es gelang damals nicht wägbare Mengen reiner Substanz darzustellen. Um aber einigen Anhalt zu geben, erwähnen die Verf., dass sie aus 3 Pfd. Schafsleber 3 Grm. einer Lösung erhielten, in welcher nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure die Intensität der Fluorescenz etwa der einer gleich stark angesäuerten Lösung von 0,2 Grm. Chininsulfat pro Liter gleich kam. Dieselbe Lösung gab deutliche Niederschläge mit den oben angeführten Reagentien. Die Verf. sind schliesslich ebenfalls der Ansicht, dass die normale Gegenwart eines alkaloidartigen Körpers in allen Organen etc. des menschlichen Körpers, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen auf Alkaloide zur grössten Vorsicht mahnt.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 7, 1491.

**) Diese Zeitschrift 14, 230.

***) Proc. Royal. Soc. 15, 73; Jahresbericht der Chemie 1866 p. 753; Zeitschrift f. Chemie 1866 p. 348.

Sachregister.

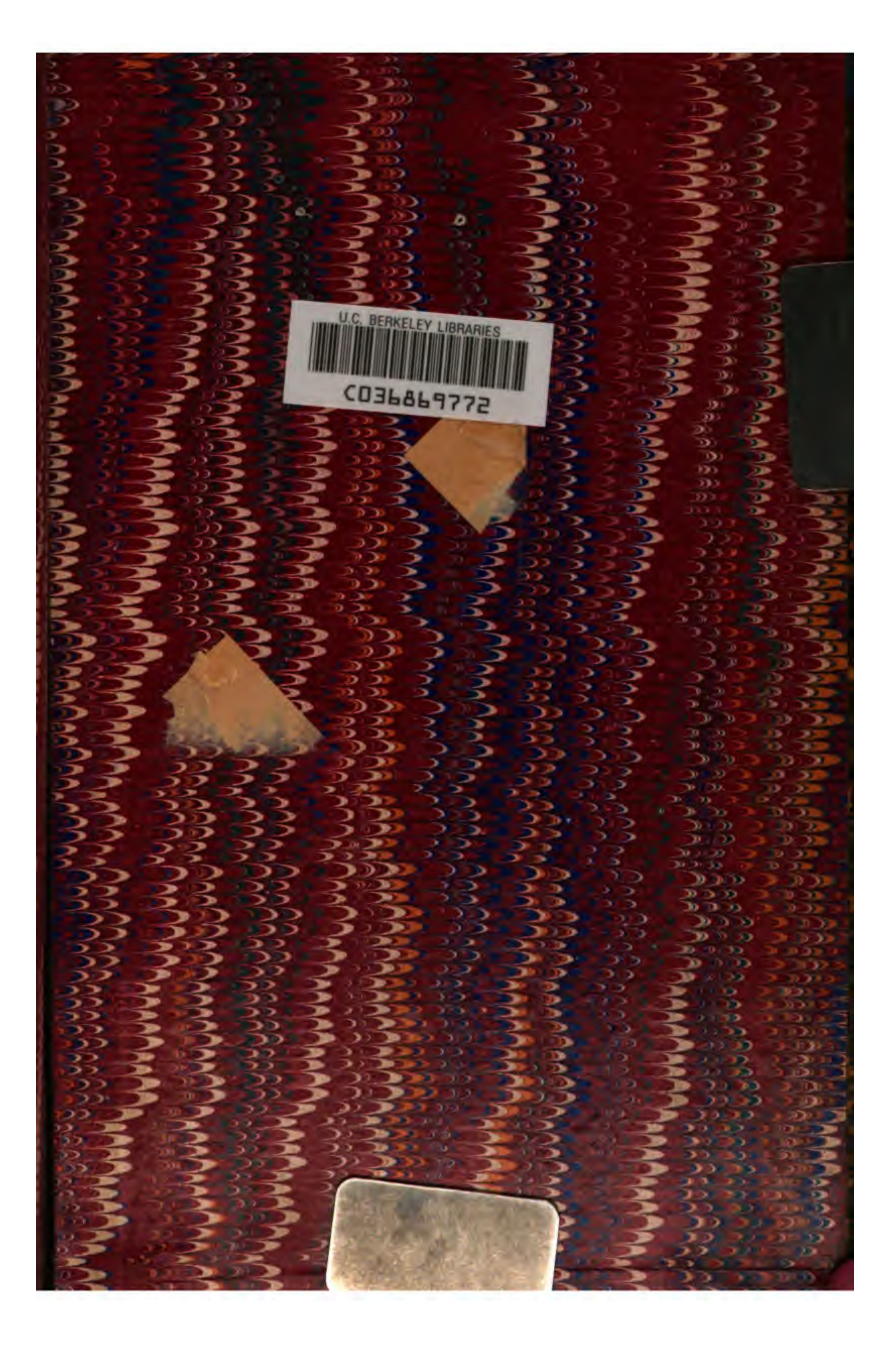
(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen.)

Autorenregister.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

ZEITSCHR




U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036869772

